T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Paul SIGLI

ROLE DES REACTIONS INTRATRAJECTOIRES DANS LA RADIOLYSE DE SOLUTIONS AQUEUSES PAR LES PARTICULES DE RECUL DE LA REACTION $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$

Soutenue le 29 juin 1972, devant la Commission d'Examen

MM. LAFFITTE Président

BEN AÏM

Mlle FERRADINI Examinateurs

M. PUCHEAULT

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Paul SIGLI

ROLE DES REACTIONS INTRATRAJECTOIRES DANS LA RADIOLYSE DE SOLUTIONS AQUEUSES PAR LES PARTICULES DE RECUL DE LA REACTION $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$

Soutenue le 29 juin 1972, devant la Commission d'Examen

MM.	LAFFITTE	Président
	BEN AÏM	
Mlle	FERRADINI	Examinateurs
M.	PUCHEAULT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette thèse a été effectuée au Département de Protection, dans les laboratoires du Service Technique d'Etudes de Protection et de Pollution Atmosphérique du Commissariat à l'Energie Atomique. Je tiens à témoigner à Monsieur PRADEL, chef de ce service, ma sincère reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser ce travail. Je remercie très vivement toutes les personnes qui m'ont prodigué encouragements et conseils.

Je tiens à assurer Monsieur le Professeur BOUISSIERES de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être Directeur de thèse et pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a toujours manifesté.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur LAFFITTE, Membre de l'Institut, de m'avoir accueilli, il y a quelques années, dans son laboratoire, et de me faire, aujourd'hui, l'honneur de présider le jury.

Monsieur le Professeur BEN AÏM a bien voulu accepter de faire partie du jury chargé de juger cette thèse. Qu'il veuille bien accepter l'hommage de toute ma reconnaissance.

C'est Monsieur PUCHEAULT, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a dirigé ce travail. J'ai eu, avec lui et avec Mademoiselle FERRADINI, Maître Assistant à la Faculté des Sciences, de nombreuses et fructueuses discussions et ils ont su, tout au long de cette étude, me guider et m'apporter l'aide de leur précieuse expérience. Je voudrais qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements et l'assurance que je n'oublierai jamais ce que leur doit ce travail.

Mademoiselle JEZEQUEL, Mesdames CHUITON et MERY m'ont apporté une aide précieuse dans la partie expérimentale de ce travail.

La mise en page a été assurée par Madame GENET.

La présentation matérielle est due à l'équipe de la Documentation du Département de Protection.

Je tiens ici à rendre un très vif hommage à toutes ces personnes et à les remercier profondément.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552727_0028

P L A N

INTRODUCTION

CHAPITRE I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - Préparation et dosages des solutions 7

II - Dispositif d'irradiation et mode opératoire 7

III - Effet de l'acide borique 11

IV - Additivité des effets des divers rayonnements 11

V - Dosimétrie 12

1) Autoabsorption 12

2) Détermination expérimentale du coefficient d'autoabsorption α 13

3) Détermination théorique du coefficient d'autoabsorption 14

4) Mesure du flux neutronique 14

5) Dosimétrie relative 16

VI - Détermination des erreurs 16

1) Définitions générales 16

2) Intervalle de confiance et erreur 17

3) Moyenne et variance d'une fonction linéaire de variables indépendantes 17

CHAPITRE II - FORMATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE DANS L'EAU, EN PRESENCE OU NON D'ACIDE FORMIQUE

I - Préparation des solutions et dosages 20

II - Rôle de l'acide borique pendant l'irradiation 20

III - Détermination du rendement $G(H_2O_2)$ dans l'acide sulfurique 0,4 M irradié par le rayonnement de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$. 20

IV - Détermination du rendement $G(H_2O_2)$ obtenu dans les solutions aqueuses d'acide formique irradiées par le rayonnement de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$. 24

CHAPITRE III - ETUDE DE LA REDUCTION DE Ce^{IV}

I - Techniques expérimentales 28

II - Résultats expérimentaux 28

1) Irradiations au rayonnement γ de ^{60}Co 28

2) Irradiations de solutions de Ce^{IV} exemptes de Thallium par le rayonnement de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$. 30

3) Irradiations de solutions de Ce^{IV} en présence de thallium par le rayonnement de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$. 30

CHAPITRE IV - ETUDE DU SYSTEME VO^{++} - VO_2^+ - VO_3^+

I - Préparation des solutions et dosages 40

II - Résultats expérimentaux

1) Irradiations aux rayons γ de ^{60}Co 41

2) Oxydation de VO^{++} par le rayonnement de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$ 41

3) Peroxydation de VO_2^+ en VO_3^+ 41

4) Réduction de VO_2^+ en VO^{++} 44

5) Influence de la concentration initiale en VO_2^+ 45

CHAPITRE V - OXYDATION DES IONS Fe^{2+} EN PRESENCE D'IONS Cu^{2+}

I - Préparation des solutions et dosages 48

II - Résultats expérimentaux 48

1) Influence du pH sur l'oxydation spontanée des solutions 48

2) Irradiations aux rayons γ de ^{60}Co 51

3) Irradiations par le rayonnement de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$ 51

4) Irradiations de solutions sulfuriques 0,01 N exemptes de Cu^{2+} 51

CHAPITRE VI - CALCUL DES RENDEMENTS RADICALAIRES ET MOLECULAIRES

I - Mode de capture des différents systèmes étudiés 53

1) Réduction de Ce^{IV}. Formation de peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique 0,4 M aéré 53

2) Réduction de VO_2^+ 54

3) Oxydation de Fe^{2+} 55

4) Formation de peroxyde d'hydrogène en présence d'acide formique 55

5) Oxydation de Fe^{2+} en présence d'ions Cu^{2+} 55

II - Calcul des rendements radicalaires et moléculaires 55

CHAPITRE VII - DISCUSSION SUR L'ORIGINE DES REACTIONS INTRATRAJECTOIRES

I - Modèle classique de diffusion 62

1) Diffusion à symétrie sphérique ou à symétrie cylindrique ? 62

2) Réaction intratrajectoire entre radical et produit moléculaire 64

II - MODELE MIXTE DE MOZUMDER, CHATERJEE et MAGEE

1) Le coeur de la trajectoire 66

2) Les électrons secondaires ou rayons δ 67

3) Partage de l'énergie entre coeur et périphérie 69

4) Applications aux réactions intratrajectoires 71

CONCLUSION 75

ANNEXE I - test t 79

ANNEXE II - PARTITION DE L'ENERGIE ENTRE COEUR ET PERIPHERIE 83

BIBLIOGRAPHIE 87

INTRODUCTION

On sait que les particules chargées, lors de leur passage dans l'eau y provoquent des excitations et des ionisations. Une partie des molécules d'eau excitées se désexcite ultérieurement en formant des paires de radicaux H et OH,

$$H_2O^* \rightarrow H + OH.$$

Une controverse s'établit vers 1953 sur le sort de l'électron secondaire né de l'ionisation primaire. Certains auteurs [1] prétendaient que l'électron extrait n'échappait pas au rappel électrostatique de l'ion H_2O^+, et revenait se neutraliser en donnant les radicaux H et OH :

$$H_2O^+ + e^- \rightarrow H_2O^* \rightarrow H + OH.$$

PLATZMAN [2] pensait qu'au contraire, l'électron secondaire parcourait une distance suffisante pour échapper au rappel électrostatique et qu'il se solvatait avec les molécules d'eau environnantes. La mise en évidence du spectre d'absorption [3] [4] [5] de l'électron solvaté (e^-_{aq}) vint confirmer cette thèse si bien qu'aujourd'hui il est admis qu'une partie au moins des électrons secondaires s'hydratent suivant :

$$e^- + n\ H_2O \rightarrow e^-_{aq}\ .$$

Par ailleurs l'ion H_2O^+ résultant de l'ionisation primaire réagirait avec l'eau pour donner les radicaux OH :

$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH,$$

ces réactions intervenant dans un temps inférieur à 10^{-10}s, puis les produits formés réagissent entre eux en un temps d'environ 10^{-9}s :

$$e^-_{aq} + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O,$$

$$e^-_{aq} + OH \rightarrow OH^-,$$

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-,$$

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2,$$

$$e^-_{aq} + H \rightarrow H_2,$$

$$H + H \rightarrow H_2,$$

$$OH + H \rightarrow H_2O.$$

A ce stade de la radiolyse, on peut donc dire que l'action d'un rayonnement ionisant sur l'eau, a conduit à la formation de produits moléculaires (H_2, H_2O_2) et de produits radicalaires (e^-_{aq}, H, OH).

La localisation dans l'espace de ces divers produits dépend de la nature du rayonnement incident et est étroitement liée au transfert d'énergie linéaire $\frac{\partial E}{\partial x}$ ou T.E.L. de la particule considérée.

Considérons, par exemple, un électron de 1 MeV dont le T.E.L. moyen est de 0,02 eV.$\mathring{A}^{-1}$. Lors de chaque évènement primaire, un électron secondaire d'énergie variable est éjecté. Lorsque cette énergie est d'environ 100 eV, les électrons secondaires provoquent un certain nombre d'ionisations près du lieu où il s'est formé ; finalement, il y a apparition d'une zone où les produits radicalaires et moléculaires sont concentrés près de l'endroit où a eu lieu l'ionisation primaire. Une image très grossière de la répartition géométrique des évènements peut être donnée en supposant que l'électron incident perde son énergie par quantités discrètes, en moyenne d'une centaine d'eV, et, dans le cas d'un T.E.L moyen de 0,02 eV.$\mathring{A}^{-1}$ les centres de deux zones d'hétérogénéité sont distants de 5 000 $\mathring{A}$.

En réalité, les phénomènes sont beaucoup plus complexes et certains auteurs [6] proposent un modèle faisant intervenir différentes énergies possibles pour les électrons secondaires.

Le cas des particules lourdes chargées est tout autre. Le T.E.L. moyen d'une particule α de ^{210}Po, par exemple, est d'environ 10 eV. $\mathring{A}^{-1}$, si bien que seulement 10 $\mathring{A}$ séparent les centres de deux zones d'hétérogénéité voisines, et celles-ci, dès lors, se chevauchent. Les produits radicalaires et moléculaires sont alors contenus dans un cylindre dont l'axe serait la trajectoire de la particule incidente.

Ainsi que nous le verrons par la suite une telle représentation est grossière mais permet une première interprétation qualitative des phénomènes. C'est ainsi que la concentration des produits initiaux le long des trajectoires de particules lourdes chargées doit favoriser la recombinaison des radicaux. Effectivement, on a trouvé expérimentalement que le rapport des rendements radicalaires aux rendements moléculaires correspondants diminue quand le T.E.L. augmente.

L'interprétation quantitative des résultats expérimentaux obtenus pour des particules incidentes de T.E.L. élevé s'est heurtée cependant à un certain nombre de difficultés. C'est ainsi que les rendements de formation d'hydrogène G (H_2), mesurés en étudiant la radiolyse de solutions aqueuses en absence d'air à l'aide de particules α de ^{210}Po(5,3MeV) se groupaient en deux séries de valeurs G (H_2) = 1,55 mol./100 eV [7] [8] [9] [10] ou G (H_2) = 1,80 mol./100 eV [11] [12] [13] suivant les solutés utilisés, sans qu'apparemment une interprétation satisfaisante puisse être invoquée pour expliquer une telle différence. Par ailleurs, le rendement de réduction de Ce^{IV}, trouvé égal à G (Ce^{III}) = 3,20 mol./100 eV [10] [14], aurait du être le double du rendement de formation de peroxyde d'hydrogène en absence de tout soluté. Il en différait notablement puisque G (H_2O_2) = 1,15 mol./100 eV [14] [15].

Une interprétation fut tentée en admettant l'existence de réactions intratrajectoires , réactions de second ordre entre les produits de la radiolyse. Tandis que HART [16] montrait à l'aide du système Fe^{2+} - Cu^{2+} que le rendement de formation du radical HO_2 par la réaction (a) :

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O, \qquad (a)$$

était très petit pour le rayonnement γ de ^{60}Co, DONALDSON et MILLER [7] à l'aide du même système Fe^{2+} - Cu^{2+}, trouvaient que, dans le cas des particules α de ^{210}Po, ce rendement était loin d'être négligeable puisque G_{HO_2} = 0,25 mol./100 eV.

Si on admet la réaction (a) comme possible dans les trajectoires [10], il est également nécessaire d'envisager l'éventualité des autres réactions entre produits initiaux de la radiolyse :

$$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O, \qquad (b)$$

$$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O, \qquad (c)$$

$$H + OH \rightarrow H_2O. \qquad (d)$$

C'est ce qui a été envisagé par PUCHEAULT [17] [18]. BURCH [19] a proposé aussi un modèle de diffusion lui permettant de calculer a priori les rendements radicalaires et moléculaires pour des rayonnements de T.E.L. différents.

PUCHEAULT [17] [18] admet que, suivant la nature et la concentration du soluté présent, on peut inhiber telle ou telle des réactions intratrajectoires. On appellera, par exemple bon capteur d'atomes H (noté S(H)) tout soluté empêchant les réactions (c) et (d). Si on désigne par $G^{o}_{H_2}$ le rendement en hydrogène en absence de bon capteur de toutes les espèces radicalaires, c'est-à-dire lorsque les réactions (a) (b) (c) (d) se produisent dans les trajectoires, le rendement en présence d'un bon capteur de radicaux OH, $G^{S(OH)}_{H_2}$ sera supérieur de la quantité G_b :

$$G^{S(OH)}_{H_2} = G^{o}_{H_2} + G_b,$$

si G_b représente le " rendement " de la réaction b. La différence observée entre les deux valeurs $G(H_2)$ = 1,80 mol./100 eV et $G(H_2)$ = 1,55 mol./100 eV évoquée précédemment, peut être attribuée à G_b si la première des deux valeurs est obtenue en présence d'un bon capteur de radicaux OH.

PUCHEAULT [18] calcule ainsi l'ensemble des rendements radicalaires et moléculaires et l'importance des réactions intratrajectoires pour les particules α de ^{210}Po. Toutefois, un certain nombre de contradictions subsistaient. C'est ainsi que le rendement G_{H_2} mesuré en présence de certains solutés bon capteur de radicaux OH est égal à 1,55 mol./100 eV [10] au lieu du rendement 1,80 mol./100 eV qu'on devrait attendre dans ce cas. Par ailleurs, un doute sur les valeurs de rendement de réduction de Fe^{3+} en présence d'air (6,1 mol./100 eV [20] [21], 5,6 mol./100 eV [10] [13] ou 5,2 mol./100 eV [22] [23] suivant les auteurs) ne permet pas de mener un calcul des rendements radicalaires et moléculaires avec certitude. Enfin, l'influence progressive de la concentration du soluté sur l'inhibition des réactions intratrajectoires, n'avait pas été étudiée systématiquement.

Nous avons donc pensé qu'il était nécessaire de déterminer l'ensemble des rendements radicalaires et moléculaires, ainsi que les rendements des réactions intratrajectoires, afin que les résultats soient parfaitement homogènes, et comparables entre eux. Nous avons choisi d'étudier pour cela la radiolyse de l'eau à l'aide du rayonnement dû à la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$; les résultats obtenus à ce jour à l'aide de ce type de rayonnement nous paraissent très fragmentaires, tandis que ses caractéristiques nous semblent parfaitement convenir à l'étude que nous nous proposions d'entreprendre.

Tout d'abord la section efficace de la réaction est suffisamment grande. Le bore 10 irradié aux neutrons thermiques présente une section efficace de 3837 barns [24]. Compte tenu de la proportion de cet isotope dans le bore naturel (19, 65 %) [24], la section efficace de la réaction nucléaire pour le bore naturel est de 755 barns.

Chaque réaction nucléaire produite fournit une énergie de 2,79 MeV ([24] page 8) qui se répartit de la manière suivante :

a) dans 93 % des cas [25] on est conduit à la formation de noyaux de ^{7}Li dans un état excité. La désexcitation donne ultérieurement un rayon γ de 0,477 MeV [24].

b) la particule α formée possède une énergie de 1,49 MeV. Son T.E.L. initial est donc d'environ 22 eV.$\mathring{A}^{-1}$.

c) le noyau de ^{7}Li de recul a une énergie de 0,85 MeV. On peut estimer [26] qu'étant donné l'échange de charges $Li^{3+} \rightleftarrows Li^{2+} \rightleftarrows Li^{+} \rightleftarrows Li^{o}$, la densité moyenne d'ionisation est approximativement égale à celle des rayons α précédents soit 6 000 paires d'ions par micron.

Si on corrige l'énergie dégagée par la réaction (n,α), de la fraction emportée par le rayon γ de désexcitation (voir a), c'est une énergie moyenne de 2,35 MeV qui est absorbée dans la solution chaque fois qu'une réaction nucléaire a lieu. Ceci est correct parce qu'on a le droit de négliger les faibles effets radiolytiques dûs à des rayons parasites :

- le rayon γ de la réaction (n, α) qui s'absorbe peu dans la solution n'intervient d'après SCHULER et BARR [27] que pour 7/1000 de l'effet radiolytique produit par les particules de recul.

- les rayons β émis par le nucléide ^{12}B formé par la réaction (n, α) sur ^{11}B réaction dont la section efficace est très petite ($\simeq$ 5 mb).

- les rayons β ou γ provenant d'activations diverses des différents solutés. En fait les sections efficaces de ces activations sont toujours, dans ce travail, suffisamment faibles, pour que, aux concentrations utilisées, leurs effets soient négligeables devant ceux de la réaction (n, α).

Ainsi, après avoir étudié les conditions expérimentales et les moyens d'effectuer la dosimétrie en pile (chapitre I), nous nous intéresserons à un certain nombre de systèmes qui nous ont semblé les plus propices à la détermination des rendements radicalaires et moléculaires. C'est ainsi que nous étudierons successivement la formation de peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique 0,4 M aéré, en présence ou en absence d'acide formique (chapitre II), la réduction de Ce^{IV} en présence ou en absence de Tl^{I} (chapitre III), le système VO^{++}, VO_2^{+}, VO_3^{+}, (chapitre IV) et l'oxydation de Fe^{2+} en présence de Cu^{2+} (chapitre V). Ces résultats expérimentaux obtenus, nous calculerons les rendements radicalaires et moléculaires (chapitre VI) puis nous discuterons et tenterons d'interpréter les phénomènes ainsi mis en évidence.

CHAPITRE I

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - PREPARATION ET DOSAGES DES SOLUTIONS

Les solutions à irradier étaient préparées par dissolution de produits MERCK ou PROLABO de grande pureté. L'eau utilisée était permutée sur résine, distillée en présence de permanganate puis de baryte. Sa conductivité maximale était alors de 10^{-6} Mho. cm^{-1}.

La dosimétrie était effectuée en mesurant l'oxydation du sel de Mohr 5.10^{-3} M en milieu sulfurique 0,4 M (voir détail plus loin). Le dosage des ions Fe^{3+} était alors réalisé par spectrophotométrie à 304 nm en prenant comme coefficient d'extinction moléculaire ε_{Fe} = 2160 $M^{-1}. cm^{-1}$ à 22°C. Nous avons vérifié en effet que la présence d'acide borique jusqu'à 5.10^{-1} M ne modifiait pas cette valeur.

Nous donnerons, au fur et à mesure de l'exposé des résultats, le détail de chaque préparation, ainsi que la méthode de dosage des produits formés par irradiation.

II - DISPOSITIF D'IRRADIATION ET MODE OPERATOIRE

Les échantillons étaient irradiés dans le réacteur ZOE du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses. Les durées d'irradiation étaient comprises entre une demi-heure et une heure, à des flux neutroniques de l'ordre de 2.10^{10} neutrons. $cm^{-2}. s^{-1}$ dont la valeur était précisée par dosimétrie (voir plus loin).

Des volumes de solution de 7 à 8 cm^3 étaient disposés dans des tubes de silice de 1,6 cm de diamètre. Ces cellules d'irradiation étaient placées dans une brique de graphite de dimensions 30 x 10 x 10 cm (figure 1).

Des expériences préalables, du type de celles présentées sur les tableaux I et II, nous avaient montré que, dans ces conditions, aussi bien le flux neutronique que le rayonnement propre du réacteur (rayonnement γ, protons de recul) ne variaient pas latéralement dans une même rangée.

Au contraire, longitudinalement, il existait un gradient tel que les intensités d'irradiation sont divisées par environ un facteur 2, quand on passe de la rangée 1, la plus proche du coeur du réacteur, à la rangée 8 la plus éloignée.

Ces circonstances nous ont permis d'aboutir au mode opératoire décrit ci-dessous.

Dans les colonnes A et C étaient disposées les solutions boriques, en alternant la solution étudiée et les dosimètres (C_1 A_2 C_3 A_4 etc. pour le système à étudier ; A_1 C_2 A_3 C_4 etc. pour le dosimètre $5,10^{-2}$M en Fe^{II}, 5.10^{-2}M en acide borique, 0,4 M en H_2SO_4). Dans la colonne B étaient placées alternativement les solutions témoins correspondantes, généralement de composition identique, mais sans acide borique. On déterminait ainsi, toutes les deux rangées, les effets du rayonnement propre du réacteur ; pour les rangées intermédiaires, cette détermination était effectuée par interpolation.

Dès lors, aussi bien pour le système à étudier que pour la dosimétrie, les effets radiolytiques dus aux seuls rayonnements découlant de la réaction $^{10}B\ (n,\alpha)\ ^{7}Li$ pouvaient être déterminés, pour chaque rangée, en soustrayant les résultats obtenus pour la colonne B, (solutions exemptes de bore) de ceux relatifs aux colonnes A et C (solutions boriques). Mais ce mode opératoire n'est valable que si les conditions suivantes sont remplies :

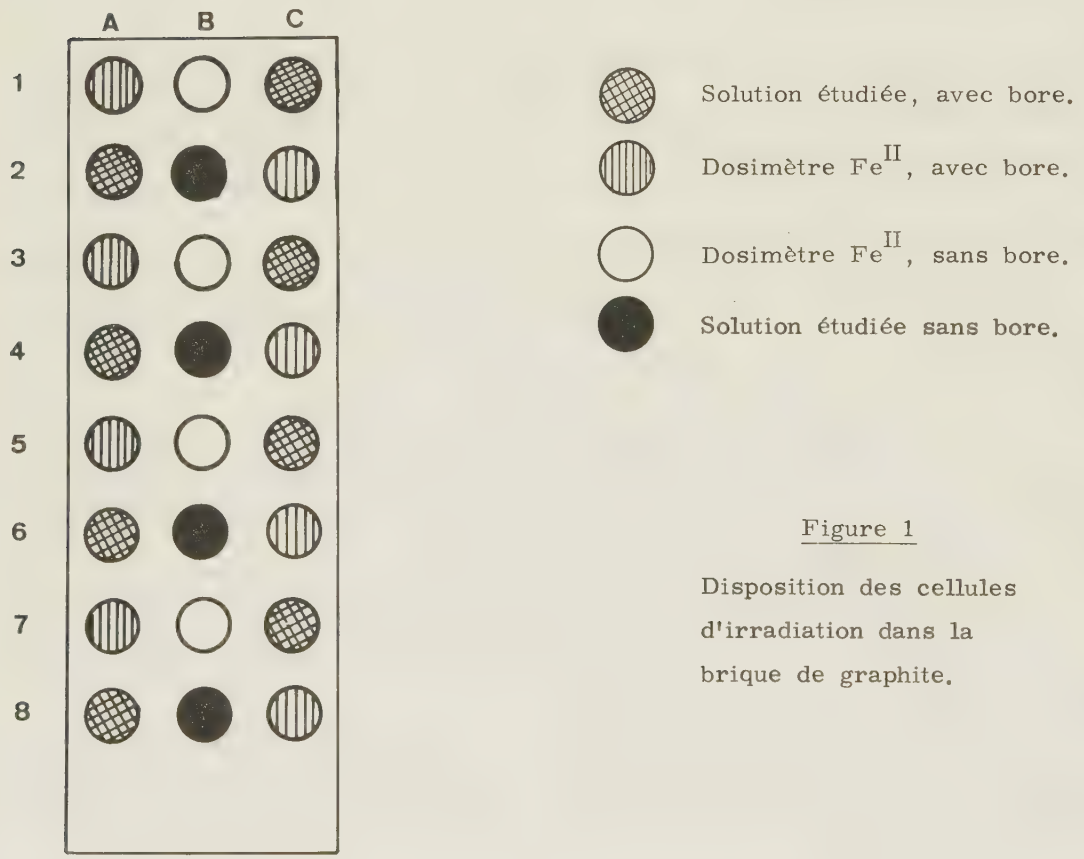


Figure 1

Disposition des cellules d'irradiation dans la brique de graphite.

TABLEAU I

Répartition du rayonnement propre du réacteur à l'intérieur de la brique

Les mesures ont été effectuées à l'aide de sel de Mohr 5.10^{-3}M en milieu sulfurique 0,4 M aéré .

Position	Densité optique à 304 nm (Fe^{3+} formé)		
	Colonne A	Colonne B	Colonne C
1	0,246	0,245	0,240
2	0,220	0,225	0,222
3	0,200	0,205	0,200
4	0,175	0,177	0,180
5	0,165	0,165	0,165
6	0,150	0,152	0,150
7	0,140	0,140	0,140
8	0,132	0,130	0,130

TABLEAU II

Répartition du flux neutronique à l'intérieur de la brique comparé au rayonnement propre du réacteur

Colonnes A et C — Sel de Mohr 5.10^{-3}M. Acide borique 5.10^{-2}M. — Milieu sulfurique 0,4 M.

Colonne B — Sel de Mohr 5.10^{-3}M. — Milieu sulfurique 0,4 M.

Position	Densité optique à 304 nm (Fe^{3+} formé)		
	Colonne A	Colonne B	Colonne C
1	0,637	0,247	0,630
2	0,552	0,230	0,552
3	0,508	0,205	0,500
4	0,458	0,182	0,458
5	0,415	0,167	0,412
6	0,395	0,160	0,392
7	0,355	0,142	0,357
8	0,317	0,122	0,315

- il ne faut pas, tout d'abord, que l'acide borique intervienne dans le mécanisme de la radiolyse,

- il faut, par ailleurs, que les effets des divers rayonnements soient additifs.

Ce sont ces conditions que nous allons maintenant examiner.

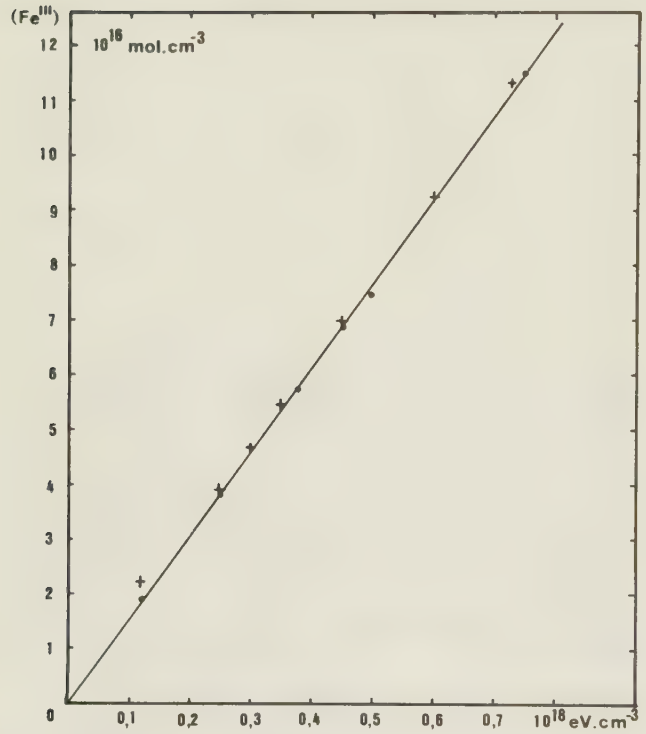


Figure 2

Irradiation d'une solution sulfurique 0,4 M aérée, 5.10^{-3} M en Fe^{2+}, par les rayons γ de ^{60}Co. ($I = 1,48.10^{18}$ eV.cm^{-3}.h^{-1})

. en absence de bore .

+ en présence de bore 5.10^{-1} M .

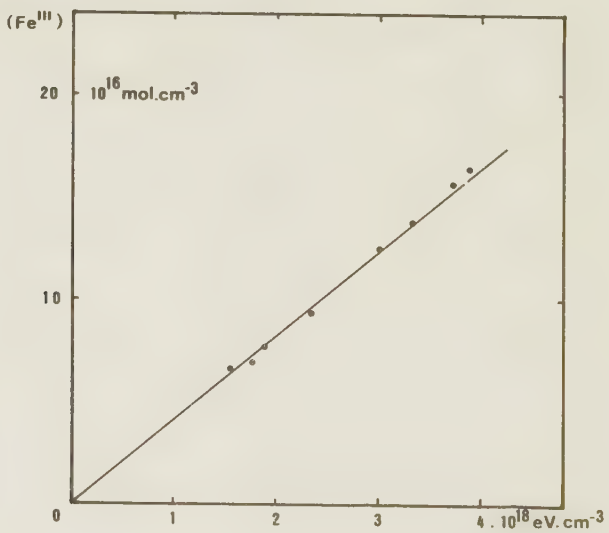


Figure 3

Irradiation d'une solution sulfurique 0,4 M aérée, 5.10^{-3} M en Fe^{2+}, par les particules de recul de la réaction nucléaire $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$. Chaque point de la courbe correspond à une concentration différente en acide borique comprise entre 8.10^{-1} et $1,5.10^{-1}$ M.

III - EFFET DE L'ACIDE BORIQUE

Il est tout d'abord nécessaire que l'allure de la radiolyse ne dépende de la concentration en acide borique que par la quantité de rayonnement délivrée au système.

C'est ainsi qu'en ce qui concerne le système Fe^{II}/Fe^{III} nous avons irradié aux rayons γ de ^{60}Co une solution 5.10^{-3}M de Fe^{II} en milieu sulfurique 0,4 M aéré en présence ou non d'acide borique (figures 2 et 3). On peut constater que la présence d'acide borique ne modifie en rien l'allure de la radiolyse, et que $G(Fe^{III})$ = 15,6 mol./100 eV.

Par ailleurs, la figure 3 relative à des irradiations par les particules de recul de la réaction $^{10}B\ (n,\alpha)^{7}Li$ de solutions 5.10^{-3}M de Fe^{II} en milieu sulfurique 0,4 M aéré, contenant des concentrations en acide borique comprises entre $0,8.10^{-1}$M et $1,5.10^{-1}$M, montre que l'oxydation en Fe^{III} croît bien linéairement avec la dose, malgré cette diversité des concentrations en acide borique.

Ces deux expériences répétées pour chaque système étudié, nous ont permis de penser que la condition évoquée ci-dessus était bien remplie.

IV - ADDITIVITE DES EFFETS DES DIVERS RAYONNEMENTS

Ce problème a déjà été discuté par divers auteurs [27] [28] [29] [30]. On peut prévoir que l'additivité sera totale lorsque les deux conditions suivantes sont réalisées :

a) les intensités du rayonnement dû à la réaction $^{10}B\ (n,\alpha)^{7}Li$ et du rayonnement propre du réacteur sont suffisamment faibles pour que les zones d'hétérogénéité de l'un ne se recoupent pas avec celles de l'autre avant que les produits radicalaires et moléculaires qu'elles contiennent aient le temps de réagir indépendamment et en totalité avec le soluté.

On peut dire alors que "l'addivité élémentaire" est effective et on peut écrire dans les calculs cinétiques :

$$\left(\frac{d(S)}{dt}\right)_{\gamma+\alpha} = \left(\frac{d(S)}{dt}\right)_{\gamma} + \left(\frac{d(S)}{dt}\right)_{\alpha}$$

ce qui signifie que pour un temps dt, les modifications du soluté survenues dans les solutions boriques $\left(\frac{d(S)}{dt}\right)_{\gamma+\alpha}$ sont bien la somme de celles produites par les rayonnements de recul de la réaction $^{10}B\ (n,\alpha)^{7}Li$, $\left(\frac{d(S)}{dt}\right)_{\alpha}$, et de celles dues au rayonnement propre du réacteur $\left(\frac{d(S)}{dt}\right)_{\gamma}$.

Etant donné la faiblesse des intensités que nous avons utilisées, tant pour l'un que pour l'autre type de rayonnement, cette condition d'additivité a toujours été remplie lors de nos expériences.

b) les rendements instantanés ne dépendent pas des concentrations du soluté au temps t considéré. Il est évident que s'ils en dépendent, l'effet des rayons γ dans une solution borique et dans une solution exempte de bore ne saurait être le même puisque les concentrations de chacune d'elles ont évolué suivant des cinétiques différentes. On ne peut alors écrire la condition d'additivité globale légitimant notre correction sur les résultats obtenus en fin d'irradiation :

$$Q_{\alpha+\gamma} = Q_{\alpha} + Q_{\gamma}\ .$$

Si cette condition d'indépendance entre les rendements et les concentrations des solutés n'est pas réalisée de façon absolue la correction simple utilisée ci-dessus est approximativement valable dans les cas suivants :

1) - Le niveau du rayonnement propre du réacteur est tel qu'il induit des effets radiolytiques relativement faibles devant ceux dus à la réaction $^{10}B\ (n,\alpha)^{7}Li$.

2) - La concentration initiale des divers produits est suffisante pour que sa variation totale au cours de la radiolyse soit négligeable. La courbe de cette variation en fonction de la dose est alors linéaire.

3) - Les doses absorbées sont suffisamment petites pour que cette variation soit, ici encore, négligeable. C'est notamment le cas lorsqu'on s'intéresse aux rendements initiaux exclusivement, que ce soit pour des temps courts ou pour des intensités faibles.

En ce qui concerne nos expériences, nous nous sommes efforcés à ce qu'elles remplissent ces conditions. Néanmoins, dans certains cas, nous avons observé une non linéarité de la variation de la concentration en fonction de la dose, indiquant alors que les effets ne sont pas additifs. Nous signalerons au cours de l'exposé des résultats, ces exceptions à la validité de la correction effectuée, les conclusions qu'il faut alors en tirer, ou les modifications à la méthode que nous avons alors introduites.

V - DOSIMETRIE

L'intensité, c'est-à-dire l'énergie des rayonnements de recul de la réaction $^{10}B\ (n,\alpha)^{7}Li$ absorbés dans les solutions boriques par seconde et par unité de volume est, en $eV.cm^{-3}.s^{-1}$:

$$I = \sigma.(B).Q.\Phi_m, \qquad (1)$$

où :

- σ, section efficace de la réaction nucléaire, est égale à $755.10^{-24}\ cm^2$ pour le bore naturel [24].
- (B) est la concentration de l'acide borique H_3BO_4 en molécules.cm^{-3}.
- Q est l'énergie de la réaction corrigée de l'énergie du rayon γ de désexcitation nucléaire soit $2,33.10^6$ eV.
- Φ_m est le flux neutronique moyen ($n.cm^{-2}.s^{-1}$) dans le volume cylindrique constitué par l'échantillon.

1) - Autoabsorption

Dans une solution peu absorbante Φ_m serait sensiblement égal au flux incident Φ_o. Au contraire, dans une solution contenant beaucoup de bore, donc fortement absorbante, l'atténuation du flux due à l'autoabsorption n'est plus négligeable (ce flux étant plus faible au centre de la solution qu'à la périphérie), Φ_m est inférieur à Φ_o et dépend de la concentration en acide borique. Nous devons donc exprimer Φ_m en fonction de Φ_o et de (B). En première approximation nous dirons que l'atténuation est proportionnelle à la concentration en acide borique :

$$\Phi_m = \Phi_o\ (1 - \alpha(B)\ ).$$

D'où :

$$I = \sigma.(B).Q.\Phi_o\ (1 - \alpha(B)\ ). \qquad (2)$$

Nous allons voir maintenant comment on peut déterminer le coefficient de proportionnalité α défini ci-dessus.

2) - Détermination expérimentale du coefficient d'autoabsorption α

La valeur du coefficient α a été déterminée expérimentalement par la méthode suivante. Nous avons irradié à un flux identique deux solutions d'ions ferreux 5.10^{-3}M contenant de grandes concentrations d'acide borique (respectivement (B) = 10^{-1}M et 5(B) = 5.10^{-1}M) de manière à rendre sensibles les différences dues à l'atténuation du flux.

D'après l'équation (2) et puisque l'oxydation de Fe^{II} est linéaire en fonction de la dose absorbée, les densités optiques d_1 et d_5 correspondant à l'apparition de Fe^{III} formé par la radiolyse due à la seule réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$, pour un temps donné, doivent être proportionnelles à (B) (1 - α(B)) et à 5(B) (1 - 5α(B)) respectivement. On a donc :

$$\frac{d_1}{d_5} = \frac{1}{5}\left(\frac{1 - \alpha(B)}{1 - 5\alpha(B)}\right).$$

Soit :

$$\alpha = \frac{5\,d_1 - d_5}{(B)\,(25\,d_1 - d_5)}.$$

On trouvera tableau III les résultats de ces mesures ; la valeur moyenne des déterminations donne $\alpha = 0{,}93.10^{-21}$ $mol^{-1}.cm^3$, valeur qui a donc été utilisée pour effectuer les corrections d'autoabsorption.

TABLEAU III

Détermination expérimentale de α

d_5	d_1	$5\,d_1$	$5\,d_1 - d_5$	$25\,d_1 - d_5$	$10^{-21}\,mol^{-1}.cm^3$
0,722	0,184	0,92	0,198	3,878	0,85
0,580	0,160	0,80	0,22	3,42	1,06
0,528	0,140	0,70	0,172	2,97	0,96
0,49	0,125	0,625	0,135	2,635	0,85
0,449	0,115	0,575	0,126	2,426	0,86
0,415	0,108	0,540	0,125	2,285	0,91
0,379	0,101	0,505	0,126	2,146	0,97
0,35	0,095	0,475	0,125	2,025	1,02

$\bar{\alpha} = 0{,}93\ 10^{-21}\ mol^{-1}.\ cm^3.$

3) - Détermination théorique du coefficient d'autoabsorption

L'évaluation de l'atténuation subie par un flux de neutrons thermiques à travers un cylindre fini mène à des calculs compliqués. On peut toutefois parvenir à un résultat approché en effectuant le calcul pour un volume sphérique peu différent de l'échantillon irradié.

Si donc, on considère une sphère de rayon R le flux moyen Φ_m est tel que :

$$\frac{4}{3} . \pi . R^3 . (B) . \sigma . \Phi_m = \pi . R^2 . \Phi_o . \psi , \qquad (3)$$

où $\pi . R^2 . \Phi_o$ est le nombre de neutrons pénétrant dans la sphère et ψ la probabilité que chacun d'eux s'y absorbe. Il a été montré [31] que cette probabilité s'exprimait par :

$$\psi = \frac{1 + \exp(-2\sigma . (B) . R)}{(B)\ R} - \frac{\exp(-2\sigma . (B) . R)}{2 . \sigma^2 . (B)^2 . R^2} ;$$

si le terme $2\sigma . (B) . R$ reste petit devant l'unité cette expression se développe en série et on est conduit à :

$$\psi \# \frac{4}{3} \sigma . (B) . R - \sigma^2 . (B)^2 . R^2 ,$$

en portant dans (3) il vient :

$$\Phi_m = \Phi_o \left(1 - \frac{3}{4} \sigma . (B) . R \right).$$

D'où :

$$I = \sigma . (B) . Q . \Phi_o \left(1 - \frac{3}{4} \sigma . (B) . R \right).$$

En comparant avec l'expression (2) on voit que pour une sphère :

$$\alpha = \frac{3}{4} \sigma . R .$$

Une sphère de rayon 1,3 cm est un compromis ayant à la fois un volume et une surface voisine de ceux de nos échantillons (cylindres de diamètre 1,6 cm et de hauteur 4 cm). On devrait donc avoir :

$$\alpha = 0,74 . 10^{-21} \ mol^{-1} . \ cm^3 ,$$

valeur approximativement en accord avec le résultat expérimental précédent.

4) - Mesure de flux neutroniques

Etant donné ce que nous avons dit plus haut sur la correction permettant d'éliminer les effets du rayonnement propre du réacteur, la différence entre les quantités de Fe^{III} formées dans une solution borique et une solution exempte d'acide borique représente la quantité de Fe^{III} produite par les particules de recul de la réaction $^{10}B\,(n,\alpha)\,^7Li$. Si $G(Fe^{III})$ est le rendement de formation en ions ferriques pour ce type de rayonnement, l'énergie absorbée dans 1 cm^3 est :

$$I_{Fe}t = 100\,\frac{\Delta(Fe^{III})_B - \Delta(Fe^{III})_{B=o}}{G\,(Fe^{III})} = \sigma.(B)_{Fe}\;Q.\Phi_o(1 - \alpha(B)_{Fe})$$

où $\Delta(Fe^{III})_B$ est la variation de concentration en Fe^{III} dans la solution borique de concentration $(B)_{Fe}$ en $H_3\,BO_4$ placée dans l'une des colonnes A ou C, et $\Delta(Fe^{III})_{B=o}$ la variation de concentration en Fe^{III} dans la solution correspondante exempte de bore de la colonne B.

D'où :
$$\Phi_o t = 100\,\frac{\Delta(Fe^{III})_B - \Delta(Fe^{III})_{B=o}}{G(Fe^{III}).\sigma.(B)_{Fe}.Q(1 - \alpha(B)_{Fe})}\ .$$

Le rendement $G(Fe^{III})$ pour les particules de recul de la réaction $^{10}B\,(n,\alpha)^7Li$ a été pris égal à 4,22 mol./100 eV, valeur proposée par SCHULER et BARR [27]. La courbe de la figure 4 montre les variations de flux obtenues dans la brique de graphite en fonction de la position des cellules d'irradiation.

Remarquons qu'en ce qui concerne le bore la section efficace suit une loi en 1/V si bien que le produit $\sigma.\Phi_o$ ne dépend pas de l'énergie des neutrons incidents.

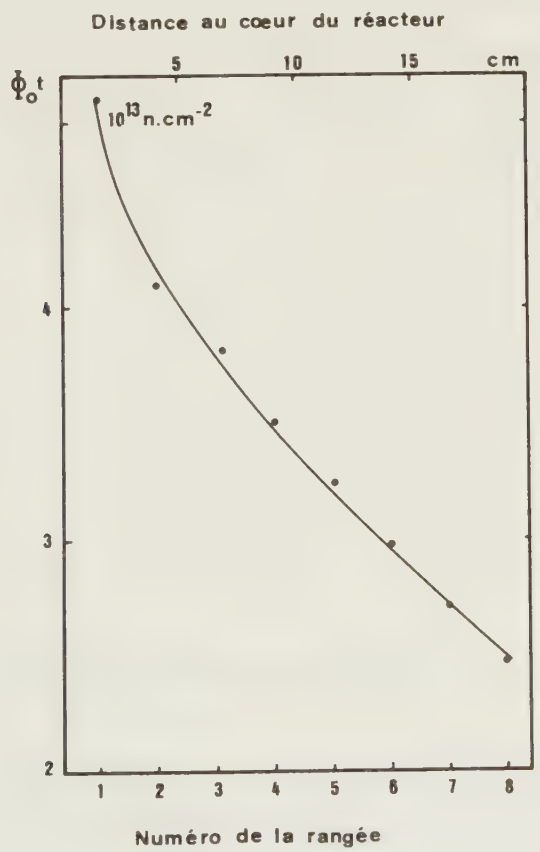


Figure 4 - Variation du flux de neutrons (t = 30 mn) en fonction de la position des cellules d'irradiation, dans la brique de graphite.

5) Dosimétrie relative

L'objet de notre travail ne nécessite pas que pour chaque expérience nous calculions le flux Φ_o. Etant donné ce qui précède, on peut dire qu'une cellule d'irradiation contenant le soluté S et l'acide borique en concentration $(B)_S$, irradiée au même flux Φ_o que la cellule contenant le dosimètre absorbe une énergie de :

$$I_S\, t = 100 \left(\frac{\Delta(Fe^{III})_B - \Delta(Fe^{III})_{B=o}}{G(Fe^{III})} \right) \left(\frac{(B)_S}{(B)_{Fe}} \right) \left(\frac{1 - \alpha(B)_S}{1 - \alpha(B)_{Fe}} \right) .$$

VI - DETERMINATION DES ERREURS

Compte tenu de la technique expérimentale utilisée, il apparaît illusoire de vouloir déterminer l'erreur globale à partir des erreurs possibles introduites à chaque étape de la mesure.

Nous avons préféré utiliser une méthode statistique consistant à observer la dispersion d'un nombre fini de mesures et en déduire l'intervalle de confiance correspondant.

1) Définitions générales

Nous pouvons considérer chaque valeur G_i de la grandeur que nous nous proposons de mesurer, comme appartenant à une population infinie, dont les fluctuations autour de la valeur moyenne sont le seul fait du hasard.

Si les causes d'erreurs sont nombreuses, et que leurs effets sont indépendants les uns des autres, la population obéit à une distribution normale (c'est-à-dire suivant une loi de Gauss), caractérisée par ses deux paramètres la moyenne ξ et la variance σ^2 (σ est appelé l'écart type). Ces deux paramètres sont les " paramètres vrais " de la distribution, c'est-à-dire, par définition, inaccessibles à la mesure.

On obtient cependant une estimation de ξ et de σ^2 en effectuant un nombre fini n de mesures de la quantité G_i.

Ces deux estimations sont :

$$\bar{G} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} G_i \quad \text{(meilleure estimation de } \xi) ,$$

et

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{i=n} (Gi - \bar{G})^2 \quad \text{(meilleure estimation de } \sigma^2) .$$

Si parmi la population sont effectués au hasard plusieurs échantillonnages de n mesures chacun, on obtient, pour chaque échantillonnage, une valeur différente pour l'estimation de la moyenne, si bien qu'il est possible de parler d'une distribution de cette moyenne.

On montre alors [32], que la moyenne $\bar{G}$ de n observations obéissant à une loi normale de paramètres ξ et σ^2 est également distribuée suivant une loi normale de paramè-

tres ξ et $\frac{\sigma^2}{n}$. Une estimation des paramètres de la distribution de la moyenne peut être obtenue en prenant pour leurs valeurs $\bar{G}$ et $\frac{s^2}{n}$.

2) Intervalle de confiance et erreur

Ayant déterminé une estimation $\bar{G}$ de la moyenne et l'écart type de sa distribution $\frac{s}{\sqrt{n}}$ on peut définir un intervalle de confiance, tel que cet intervalle ait la probabilité p de recouvrir la vraie valeur de la moyenne.

Pour une loi de distribution normale cet intervalle est tel que :

$$\bar{G} - t \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \xi \leq \bar{G} + t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad .$$

Le coefficient t dépend à la fois du niveau de probabilité p qu'on s'impose et du nombre n de mesures effectuées pour estimer la moyenne, ou plus exactement, du nombre de degrés de liberté N du système, égal, dans ce cas à N = n - 1.

Une loi est généralement considérée comme " probable " quand elle est vérifiée dans 95 % des cas. On peut donc admettre que l'intervalle de confiance au niveau de probabilité 0,95 représente une bonne estimation de l'erreur commise sur la valeur moyenne de la grandeur mesurée. A ce niveau de probabilité si N est grand (pratiquement N > 20) le coefficient t est sensiblement égal à 2 (1,96 lorsque $N \to \infty$). Pour des valeurs de N inférieures à 20, la valeur de t est fournie par des tables (voir par exemple [33]). Pratiquement, nous verrons plus loin sur un exemple (formation du peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique 0,4 M aéré) que ce genre de calcul nous a permis de déterminer les valeurs de rendements et d'estimer l'erreur, au moins lorsque la transformation chimique mesurée était proportionnelle à la dose d'énergie absorbée. Nous indiquerons ainsi :

$$\bar{G} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} .$$

L'estimation s peut être effectuée directement par le calcul mais également par une méthode graphique utilisant un papier gaussoarithmétique. Sur ce papier, le diagramme des fréquences cumulées est une droite (droite de Henry) si la loi de distribution est normale. Le diagramme donne directement la valeur de s, et permet de vérifier simultanément si la loi de distribution est gaussienne. Nous traiterons de cette façon à titre d'exemple la formation de peroxyde d'hydrogène en milieu sulfurique 0,4 M aéré.

3) Moyenne et variance d'une fonction linéaire de variables indépendantes. Composition des erreurs

Nous verrons par la suite que, pour connaître les rendements radicalaires et moléculaires, nous aurons à effectuer la composition linéaire de valeurs ayant une distribution normale.

Soit donc une fonction linéaire :

$$G = a_o + a_1 G_1 + \ldots\ldots\ldots + a_k G_k$$

les termes a_i étant des constantes, et les termes G_k des variables aléatoires normalement distribuées. On peut montrer que la valeur G est normalement distribuée avec les paramètres :

$$M(G) = a_o + a_1 M(G_1) + \ldots\ldots\ldots\ldots + a_k M(G_k)$$

et

$$V(G) = a_1^2 V(G_1) + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + a_k^2 V(G_k)$$

si toutes les variables $G_1 \ldots\ldots\ldots G_k$ sont indépendantes.

Autrement dit, nous pouvons toujours calculer les paramètres, moyenne et variance, d'une composition linéaire de distributions quelconques.

Nous pourrons donc, connaissant la moyenne et l'écart type de la distribution résultante, définir, comme nous l'avons déjà indiqué, l'intervalle de confiance au niveau de probabilité 0,95, ce qui nous donnera l'erreur commise sur les rendements radicalaires et moléculaires.

CHAPITRE II

FORMATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE DANS L'EAU, EN PRESENCE OU NON D'ACIDE FORMIQUE

On sait que l'oxygène de l'air en solution dans l'acide sulfurique 0,4 M est globalement réduit par le rayonnement en peroxyde d'hydrogène. Le mécanisme généralement admis est le suivant : les atomes H réduisent l'oxygène pour donner HO_2 :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \; ; \qquad (1)$$

cette réaction est suivie, en l'absence de tout autre soluté, par la dismutation

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \; ; \qquad (2)$$

le radical OH oxyde une molécule de peroxyde d'hydrogène pour donner un radical HO_2

$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O. \qquad (3)$$

Ainsi, deux atomes H sont nécessaires pour former une molécule de peroxyde d'hydrogène, tandis que deux radicaux OH, au contraire, en détruisent une molécule. Dès lors, le rendement de formation de peroxyde d'hydrogène est :

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{1}{2}\,(G_H - G_{OH}).$$

Ce mécanisme, établi depuis longtemps pour les rayons γ de ^{60}Co [34], implique pour les rayonnements à T.E.L. élevé, les radicaux HO_2 formés éventuellement dans les trajectoires, et le rendement $G(H_2O_2)$ devient :

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{1}{2}\,(G_H + G_{HO_2} - G_{OH}).$$

La présence d'acide formique [35] [36] [37] [38] dans les solutions aérées d'acide sulfurique 0,4 M provoque la réaction des radicaux OH suivant :

$$OH + HCOOH \rightarrow COOH + H_2O \; . \qquad (4)$$

Le radical COOH réagit sur l'oxygène :

$$COOH + O_2 \rightarrow HO_2 + CO_2, \qquad (5)$$

réaction suivie ultérieurement de la dismutation (2). Finalement, la formation de peroxyde d'hydrogène doit s'effectuer avec le rendement :

$$G\,(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{1}{2}\,(G_H + G_{HO_2} + G_{OH}).$$

Deux radicaux OH, qui, en absence d'acide formique, détruisent une molécule de peroxyde

d'hydrogène, en forment une en sa présence. Ainsi, la seule étude de la réduction de l'oxygène dans l'eau acide aérée, en présence ou en absence d'acide formique, doit pouvoir fournir, par différence, la valeur du rendement radicalaire G_{OH}, si toutefois les réactions a, b, c, d, interviennent de la même manière.

I - PREPARATION DES SOLUTIONS ET DOSAGES

L'acide sulfurique Merck, de grande pureté, était ajouté à l'eau bi-distillée dont le mode de préparation a été indiqué précédemment. L'acide formique était un produit RP Prolabo.

Le peroxyde d'hydrogène formé était dosé par cérimétrie en utilisant l'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur.

II - ROLE DE L'ACIDE BORIQUE PENDANT L'IRRADIATION

Afin de voir si la présence d'acide borique modifie ou non le rendement de formation du peroxyde d'hydrogène, nous avons irradié aux rayons γ de ^{60}Co des solutions sulfuriques 0,4 M aérées contenant de l'acide borique.

En l'absence d'acide formique, on peut constater, figure 5, que l'acide borique 10^{-1}M ne modifie pas ce rendement trouvé égal à $G(H_2O_2)$ = 1,12 mol./100 eV, valeur à comparer à celle, $G(H_2O_2)$ = 1,17 mol./100 eV déterminée par SWORSKI [39].

En présence d'acide formique 10^{-2}M, une concentration d'acide borique $2,5.10^{-1}$M ne modifie pas non plus le rendement $G(H_2O_2)$ trouvé égal à 3,85 mol./100 eV (figure 6). Cette valeur est en bon accord avec celle de 3,72 mol./100 eV trouvée par HART [35] et avec le rendement de 4,07 mol./100 eV annoncé par DRAGANIC [40] à pH = 1,3.

Ainsi, dans l'un et l'autre cas, les mécanismes admis plus haut semblent rester valables en présence d'acide borique. On peut penser qu'il en sera de même dans le cas d'une radiolyse effectuée par les rayons de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$.

III - DETERMINATION DU RENDEMENT $G(H_2O_2)$ DANS L'ACIDE SULFURIQUE 0,4 M IRRADIE PAR LE RAYONNEMENT DE LA REACTION $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$.

La figure 7 indique les résultats d'irradiation d'eau pure aérée en milieu sulfurique 0,4 M : la formation de peroxyde d'hydrogène est linéaire avec la dose avec le rendement $G(H_2O_2)$ = 1,12 mol./100 eV.

Trois concentrations différentes en acide borique ont été utilisées pour ces expériences, respectivement $2,5.10^{-2}$M, 5.10^{-2}M et 10^{-1}M. Le fait que le rendement soit constant quelle que soit la concentration en acide borique utilisée, peut être une nouvelle indication que l'acide borique n'intervient que pour modifier la dose, et ne participe pas au mécanisme invoqué plus haut.

Des irradiations effectuées lorsqu'une concentration 2.10^{-4}M en peroxyde d'hydrogène est présente, conduisent à la même valeur, montrant que H_2O_2 n'a aucune influence sur le rendement initial.

Afin de déterminer la marge d'incertitude affectant le rendement, nous avons regroupé, tableau IV, les valeurs $G(H_2O_2)$ obtenues pour chaque point de la figure 7 (en

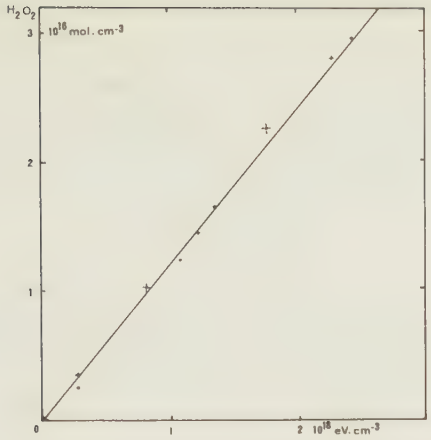


Figure 5 - Formation de peroxyde d'hydrogène dans l'eau, milieu H_2SO_4 0,4 M aéré.
Irradiation aux rayons γ de ^{60}Co ($I = 8,1.10^{18}$ eV. cm^{-3}. h^{-1}).
+ absence d'acide borique . présence d'acide borique 10^{-1} M

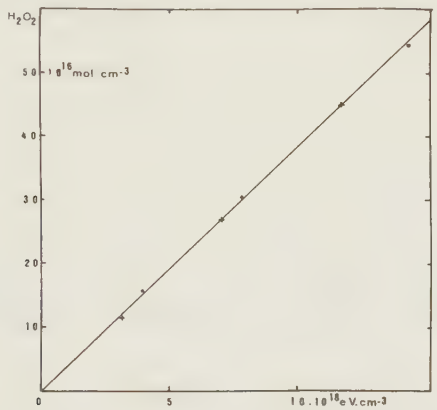


Figure 6 - Formation de peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique 0,4 M aéré, en présence d'acide formique 10^{-2} M. Irradiation aux rayons γ de ^{60}Co ($I=47.10^{18}$ eV. cm^{-3}. h^{-1})
+ en présence d'acide borique $2,5.10^{-1}$ M. . sans acide borique

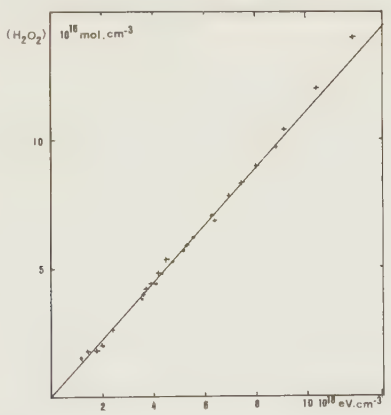


Figure 7 - Formation de peroxyde d'hydrogène en milieu sulfurique 0,4 M aéré, par irradiation $^{10}B\ (n,\alpha)^{7}Li$.
+ H_2SO_4 0,4 M
. H_2SO_4 0,4 M + H_2O_2 2.10^{-4} M (présent initialement).

absence de peroxyde d'hydrogène) ainsi que leur fréquence cumulée en %. Puis, nous avons tracé le diagramme des fréquences cumulées sur papier gausso-arithmétique. On peut voir (figure 8) que ce diagramme est une droite, ce qui signifie que ce test n'infirme pas l'hypothèse selon laquelle la distribution des valeurs $G(H_2O_2)$ est normale, avec les paramètres $G(H_2O_2)$ = 1,12 et s = 0,06.

TABLEAU IV

$G(H_2O_2)$ mesuré mol./100 eV	Fréquence observée	Fréquence cumulée	Fréquence cumulée en %
0,98	1	1	5,5
1,03	1	2	11
1,06	1	3	15
1,08	1	4	22
1,09	2	6	33,3
1,10	1	7	39
1,11	2	9	50
1,13	2	11	61
1,14	1	12	66,5
1,15	1	13	72
1,17	3	16	89
1,20	2	18	100

Rendements G (H_2O_2) et fréquence cumulée.

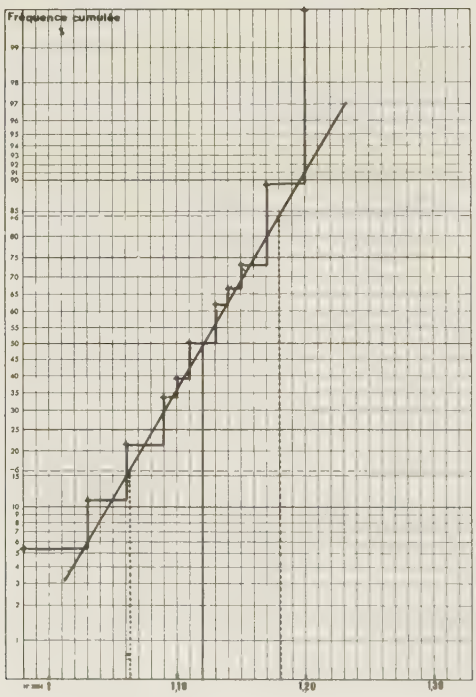


Figure 8 - Diagramme de HENRY

On peut trouver, tableau V, le calcul de l'intervalle de confiance au niveau de probabilité 0,95 et finalement

$$1,09 \text{ mol./100 eV} < G(H_2O_2) < 1,15 \text{ mol./100 eV} .$$

Ce type de calcul, donné sur cet exemple, a été mené pour tous les systèmes étudiés par la suite. Il ne sera donc pas reproduit lors des développements ultérieurs.

$G(H_2O_2)$	$G(H_2O_2) - \bar{G}(H_2O_2)$	$(G(H_2O_2) - \bar{G}(H_2O_2))^2 \times 10^4$	Calcul de l'intervalle de confiance au niveau de probabilité 0,95
1,03	- 0,09	81	$\bar{G}(H_2O_2) = \frac{\sum_i^n G_i(H_2O_2)}{n} = 1,117$
1,11	- 0,01	1	
1,20	+ 0,08	64	Pour le calcul on a pris : $\bar{G}(H_2O_2) = 1,12$
1,13	+ 0,01	1	$\Sigma (G(H_2O_2) - \bar{G}(H_2O_2))^2 = 571.10^{-4}$
1,17	+ 0,05	25	
1,13	+ 0,01	1	$s = \sqrt{\frac{\Sigma (G(H_2O_2) - \bar{G}(H_2O_2))^2}{n-1}}$
1,08	- 0,04	16	
1,06	- 0,06	36	
0,98	- 0,14	196	$s = \sqrt{\frac{571.10^{-4}}{17}} = 58.10^{-3}$
1,09	- 0,03	9	
1,17	+ 0,05	25	$s_m = \frac{0,058}{\sqrt{18}} = 0,014$
1,20	+ 0,08	64	
1,17	+ 0,05	25	$t_{17}^{95} = 2,11 \qquad t\, s_m \simeq 0,03$
1,15	+ 0,03	9	
1,14	+ 0,02	4	$1,09 < \bar{G}(H_2O_2)_{95} < 1,15$
1,09	- 0,03	9	
1,10	- 0,02	4	
1,11	- 0,01	1	

TABLEAU V

Calcul de l'intervalle de confiance au niveau de probabilité 0,95

IV - DETERMINATION DU RENDEMENT $G(H_2O_2)$ OBTENU DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE FORMIQUE IRRADIEES PAR LE RAYONNEMENT DE LA REACTION $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$

La formation de peroxyde d'hydrogène dans les solutions aqueuses d'acide formique, en milieu sulfurique 0,4 M aéré, est linéaire avec la dose. Le rendement en peroxyde d'hydrogène est égal à $G(H_2O_2) = 1,18 \pm 0,05$ mol./100 eV pour les faibles valeurs de la concentration en acide formique (figure 9) ; il croît ensuite avec la concentration initiale en acide formique. Après un maximum lorsque (HCOOH) $\simeq 10^{-1}$M, $G(H_2O_2)$ diminue ensuite pour des concentrations croissantes en acide formique (figure 10).

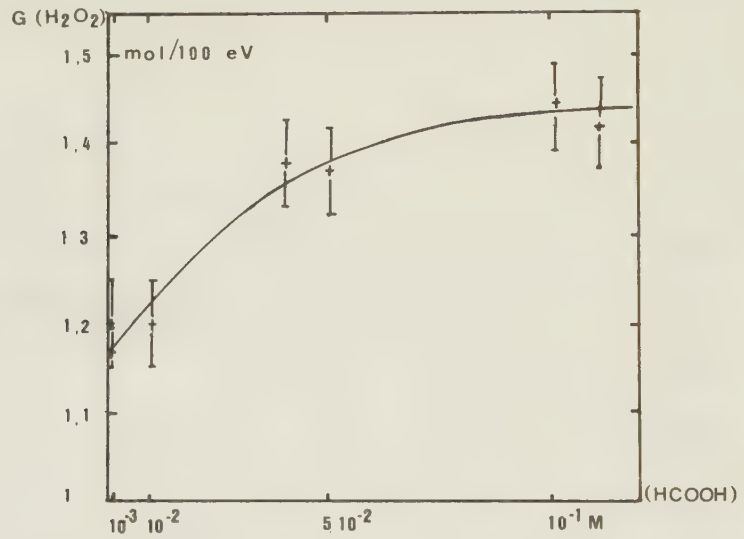


Figure 9 - Variations du rendement $G(H_2O_2)$ en fonction de la concentration initiale en acide formique (10^{-3}M<10^{-1}M).

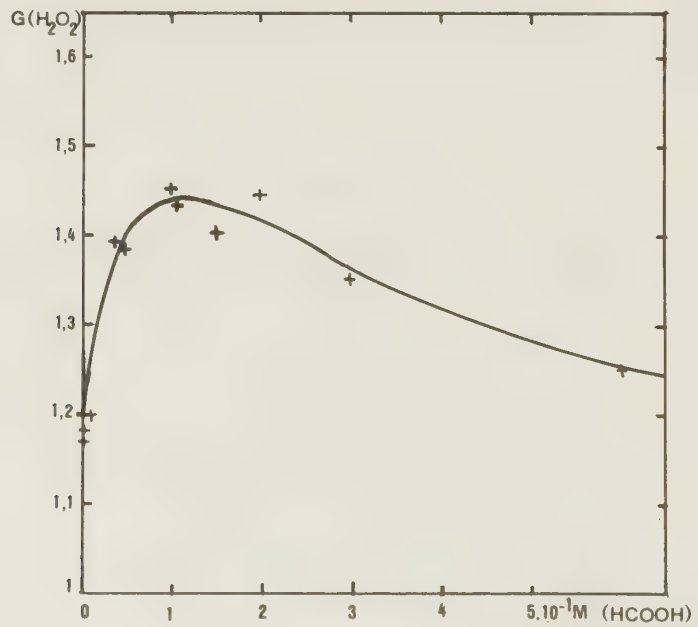


Figure 10 - Variations du rendement G (H_2O_2) en fonction de la concentration initiale en acide formique ($0 <$ (H COOH) $< 5.10^{-1}$M).

Le mécanisme invoqué ci-dessus ne rend pas compte de la loi de variation observée. On peut attribuer la forme de la courbe à la superposition de deux phénomènes, l'un faisant croître le rendement depuis 1,18 mol./100 eV, l'autre le faisant diminuer quand on augmente la concentration en acide formique. Le premier phénomène, que nous expliciterons par la suite, est une modification dans le mode de capture des radicaux OH à l'intérieur de la trajectoire, entraînant une augmentation corrélative du rendement. Il reste à interpréter la décroissance du rendement après la valeur maximale. On peut penser, et nous verrons dans le cas du cérium un phénomène analogue, qu'au fur et à mesure que croît la concentration en acide formique, le radical COOH se forme de plus en plus près des trajectoires, où la concentration en peroxyde d'hydrogène peut être localement très élevée. On peut alors admettre que la réaction :

$$OH + HCOOH \rightarrow COOH + H_2O \qquad (4)$$

est suivie de

$$H_2O_2 + COOH \rightarrow OH + CO_2 + H_2O\ ; \qquad (6)$$

si la chaîne ne se propage pas localement, les radicaux OH reformés en (6) diffusent dans la solution, si bien que, deux radicaux OH qui auraient finalement produit une molécule de H_2O_2, ont détruit deux molécules de peroxyde d'hydrogène, et régénéré deux radicaux OH capables de redonner une molécule de H_2O_2. C'est donc, au minimum deux molécules de peroxyde d'hydrogène qui ont été détruites par deux radicaux OH dans ce processus intra-trajectoires. On comprend ainsi la diminution observée au fur et à mesure que le processus catalytique évoqué ci-dessus devient prépondérant.

CONCLUSION

Ainsi, l'étude de la formation de peroxyde d'hydrogène en absence ou en présence d'acide formique nous fournit un certain nombre de renseignements. Nous retiendrons notamment que :

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{1}{2}(G_H + G_{HO_2}) - \frac{1}{2} G_{OH} = 1,12 \pm 0,03 \text{ mol./100 eV}\ .$$

$$G(H_2O_2)_{HCOOH \rightarrow 0} = G_{H_2O_2} + \frac{1}{2}(G_H + G_{HO_2} + G_{OH}) = 1,18 \pm 0,08 \text{ mol./100 eV}\ .$$

Nous nous garderons bien d'effectuer ici un calcul conduisant à G_{OH} puisqu'il est nécessaire de discuter préalablement le mode d'intervention de l'acide formique dans les trajectoires vis-à-vis des réactions a, b, c, d. Par ailleurs, si on extrapole (figure 10) les valeurs observées pour les grandes concentrations en acide formique, on trouve que $G(H_2O_2) \simeq 1,60$ mol./100 eV à concentration nulle en acide formique. Cette valeur est trop imprécise pour que nous puissions l'utiliser directement dans nos calculs ultérieurs. Elle nous sera cependant nécessaire pour vérifier la validité des hypothèses que nous formulerons sur les modes de captures possibles des radicaux par l'acide formique, dans les trajectoires.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REDUCTION DE Ce^{IV}

Si on irradie une solution H_2SO_4 0,4 M aérée d'ions cériques par les rayons γ de ^{60}Co, on obtient une réduction de Ce^{IV} en Ce^{III} . On sait [34] [41] que les réactions qui déterminent la réduction globale sont alors :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2, \qquad (1)$$

$$H_2O_2 + Ce^{IV} \rightarrow HO_2 + Ce^{III} + H^+, \qquad (2)$$

$$HO_2 + Ce^{IV} \rightarrow O_2 + Ce^{III} + H^+, \qquad (3)$$

$$OH + Ce^{III} \rightarrow Ce^{IV} + OH^-, \qquad (4)$$

si bien que le rendement en ions céreux est :

$$G(Ce^{III}) = 2\,G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH}. \qquad (5)$$

En présence d'ions thalleux Tl^I, les radicaux OH peuvent selon les concentrations respectives en Ce^{III} et en Tl^I, réagir suivant (4) ou bien suivant la séquence :

$$Tl^I + OH \rightarrow Tl^{II} + OH^- , \qquad (6)$$

$$Tl^{II} + Ce^{IV} \rightarrow Ce^{III} + Tl^{III} . \qquad (7)$$

Le calcul cinétique conduit alors à :

$$G(Ce^{III})_{Tl} = 2G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH} + 2\,G_{OH}\,\frac{k_6(Tl^I)}{k_4(Ce^{III}) + k_6(Tl^I)} .$$

Lorsque la concentration en Tl^I est suffisante, tous les radicaux OH peuvent réagir selon la réaction (6) suivie de (7) plutôt que suivant la réaction (4) et le rendement $G(Ce^{III})_{Tl}$ augmente jusqu'à la valeur :

$$G(Ce^{III})_{Tl} = 2\,G_{H_2O_2} + G_H + G_{OH}.$$

C'est ainsi que, pour les rayons γ de ^{60}Co, de 2,34 mol./100 eV en absence de Tl^I, le rendement $G(Ce^{III})_{Tl}$ devient égal à 7,9 mol./100 eV [41] en présence de Tl^I,

et la différence entre ces deux rendements est égale à $2\,G_{OH}$.

Les irradiations effectuées à l'aide de rayonnements à T.E.L. élevé conduisent cependant à des résultats divergents suivant les auteurs. C'est ainsi que LEFORT et TARRAGO [42] utilisant les particules α de 5,3 MeV du polonium observaient que le rendement $G(Ce^{III})$ égal à 3,20 mol./100 eV en absence de thallium, augmentait avec la concentration en ions Tl^+ et devenait $G(Ce^{III})_{Tl} = 4,25$ mol./100 eV quand $(Tl^I)_0 = 7.10^{-3}$M. D'autres auteurs [43] [44] obtenaient des résultats quelque peu différents et notaient que le rendement en absence de Tl^I, $G(Ce^{III}) = 2,94$ mol./100 eV augmentait avec la concentration en Tl^I, passait par un maximum quand $(Tl^I)_0 = 2.10^{-4}$M, puis diminuait pour atteindre des valeurs très inférieures à 2,94 mol./100 eV quand la concentration en Tl^I était égale à 10^{-1}M. WEISS et MILLER [45] arrivaient à une conclusion similaire à celle de MARIANO et NOVAIS [44] en utilisant une source externe de ^{210}Po délivrant des particules α de 3,4 MeV. Ils observaient en effet un maximum lorsque $(Tl^I)_0 = 10^{-3}$M.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier la réduction de Ce^{IV} en présence ou non de Tl^I par les particules de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les solutions étaient préparées à partir de sulfate cérique d'origine MERCK et à partir de sulfate thalleux JOHNSON MATTHEY. Les solutions cériques étaient préalablement irradiées par le rayonnement γ de ^{60}Co dans le but de détruire les impuretés éventuelles et de produire une quantité donnée de Ce^{III}. Cette quantité était contrôlée par le dosage de Ce^{IV} disparu pendant l'opération.

Les dosages de Ce^{IV} étaient effectués par spectrophotométrie à 320 nm, et nous nous sommes assuré que la présence d'acide borique jusqu'à des concentrations 5.10^{-1}M ne modifiait pas le coefficient d'extinction moléculaire adopté : $\varepsilon_{Ce,320} = 5.580\ M^{-1}.cm^{-1}$.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX [46]

1 - Irradiations au rayonnement γ de ^{60}Co

a) Irradiations de solutions de Ce^{IV} exemptes de thallium

Nous avons irradié des solutions sulfuriques aérées de Ce^{IV} $1,5.10^{-3}$M contenant Ce^{III} en quantité 10^{-4}M à une intensité $I = 47.10^{18}$ eV.cm^{-3}.h^{-1}.

Nous pouvons voir figure 11, qu'aussi bien en présence de bore $2,5.10^{-1}$M qu'en absence d'acide borique, le rendement de formation de Ce^{III} est :

$$G(Ce^{III}) = 2,35 \text{ mol./100 eV} .$$

b) Irradiations de solutions de Ce^{IV} contenant du thallium

La figure 12 résulte des irradiations de solutions sulfuriques aérées contenant initialement $(Ce^{IV}) = 10^{-3}$M, $(Ce^{III}) \simeq 10^{-4}$M et $(Tl^I) = 5.10^{-3}$ M en absence puis en présence d'acide borique 10^{-1}M. Dans les deux cas, le rendement est :

$$G(Ce^{III})_{Tl} = 8 \text{ mol./100 eV}$$

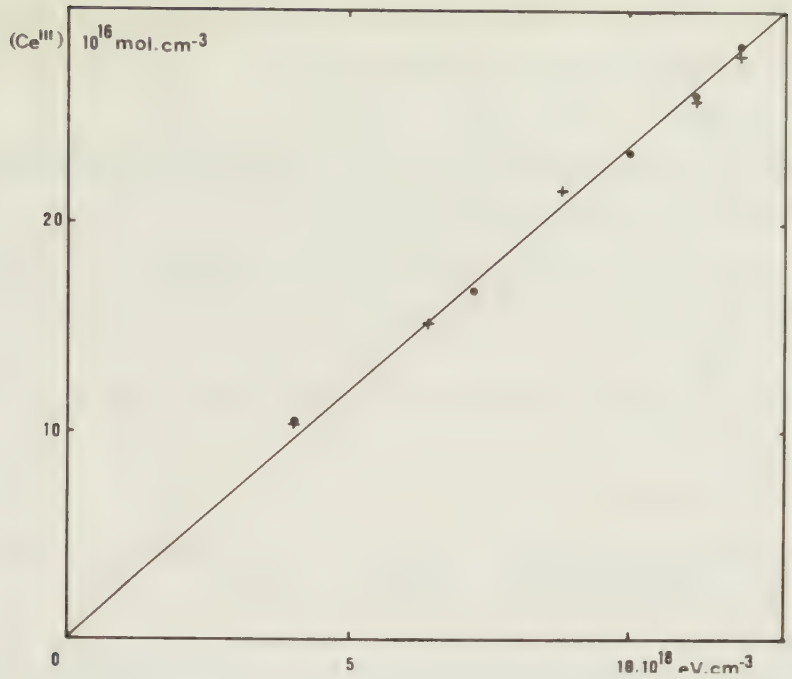


Figure 11 - Réduction de Ce^{IV}, $1,5.10^{-3}$ M en milieu sulfurique 0,4 M aéré ; Ce^{III} est initialement présent en concentration 10^{-4}M.
Irradiation aux rayons γ de ^{60}Co. (I = 47.10^{18} eV.cm^{-3}h^{-1}.)
. sans acide borique + en présence d'acide borique $2,5.10^{-1}$M.

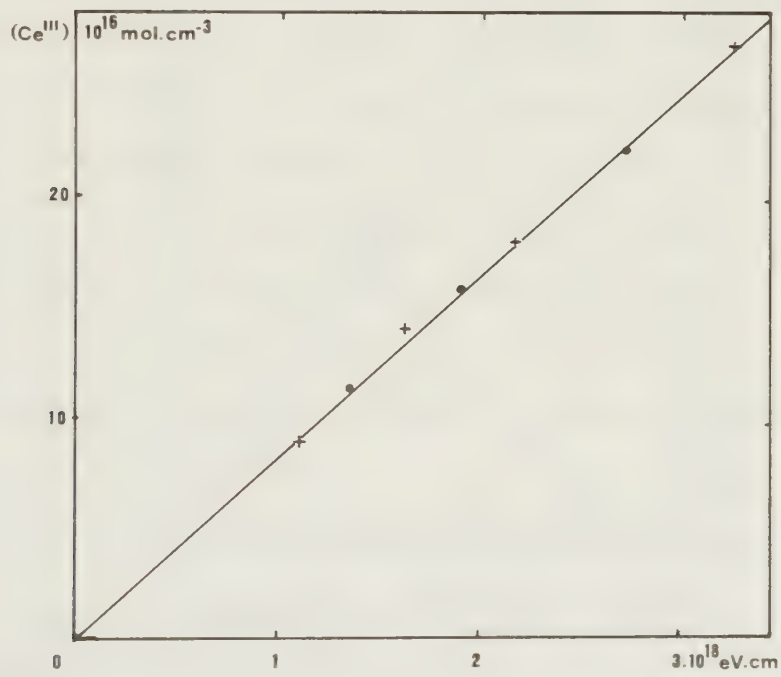


Figure 12 - Réduction de Ce^{IV}, 10^{-3} M, en solution sulfurique 0,4 M aérée, en présence de Ce^{III} 10^{-4}M et de Tl^{+} 5.10^{-3}M.
Irradiation aux rayons γ de ^{60}Co (I = 33.10^{18} eV.cm^{-3}.h^{-1}.)
+ sans acide borique . en présence d'acide borique 10^{-1}M.

Aussi bien dans le cas a) que dans le cas b) la présence d'acide borique ne semble donc pas apporter une quelconque modification au mécanisme de réduction de Ce^{IV}. Nous considérerons dès lors l'ensemble des réactions 1 à 7 comme régissant la réduction due aux particules de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$.

2 - Irradiations de solutions de Ce^{IV} exemptes de thallium, par le rayonnement de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$

Nous avons irradié des solutions de Ce^{IV} initialement 10^{-3}M, en présence d'acide borique dont la concentration variait depuis 4.10^{-2}M jusqu'à 2.10^{-1}M suivant les cellules d'irradiation.

La figure 13 montre que la quantité de Ce^{III} formée varie linéairement avec la dose reçue, avec un rendement :

$$G_1(Ce^{III}) = 2,94 \pm 0,11 \text{ mol./100 eV.}$$

Ce résultat est tout à fait en accord avec celui obtenu par BARR et SCHULER [47] qui indiquaient $G(Ce^{III}) = 2,92$ mol./100 eV.

La courbe de la figure 13, relative à six concentrations d'acide borique différentes, conduit encore à penser que l'acide borique n'intervient que par la quantité de rayonnement délivrée à la solution.

3 - Irradiations de solutions de Ce^{IV}, en présence de thallium par le rayonnement de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$

En présence de thallium, le rendement de réduction varie en fonction de la concentration en Tl^{I}. On voit, figure 14, que la quantité de Ce^{III} formée est bien linéaire en fonction de la dose au moins si $(Tl^{I})_0 > 5.10^{-4}$M et, figure 15, que le rendement est indépendant de la quantité d'acide borique présente.

Nous avons rassemblé, figure 16, les résultats obtenus pour des concentrations en thallium comprises entre 0 et 5.10^{-2}M. On peut constater qu'après une augmentation le rendement $G(Ce^{III})_{Tl}$ diminue quand croît la concentration en Tl^{I}. On s'aperçoit, en détaillant la courbe 16, que cette diminution aboutit à un épaulement où $G(Ce^{III})$ est sensiblement égal à $2,80 \pm 0,11$ mol./100 eV, tant que $(Tl^{I})_0$ reste compris entre 5.10^{-3}M et $1,5.10^{-2}$M (figure 17). Cet épaulement n'a pas été signalé par les auteurs cités précédemment [44] et [45] mais son existence ne semble pas incompatible avec les résultats qu'ils ont présentés. Enfin, pour les concentrations les plus élevées, la valeur de $G(Ce^{III})$ chute brusquement. L'influence des ions thalleux présente ainsi trois parties correspondant vraisemblablement à des phénomènes différents, que nous allons successivement essayer d'interpréter.

A) Effet sensibilisateur des faibles concentrations en thallium

Le rendement de réduction passe tout d'abord de 2,94 ions/100 eV en absence de thallium à environ 3,20 ions/100 eV pour des concentrations $(Tl^{I})_0$ de l'ordre de 10^{-4}M à 5.10^{-4}M. Une telle sensibilisation peut être attribuée à une compétition entre les réactions (4) et (6) et nous nous trouvons dans une zone où le terme

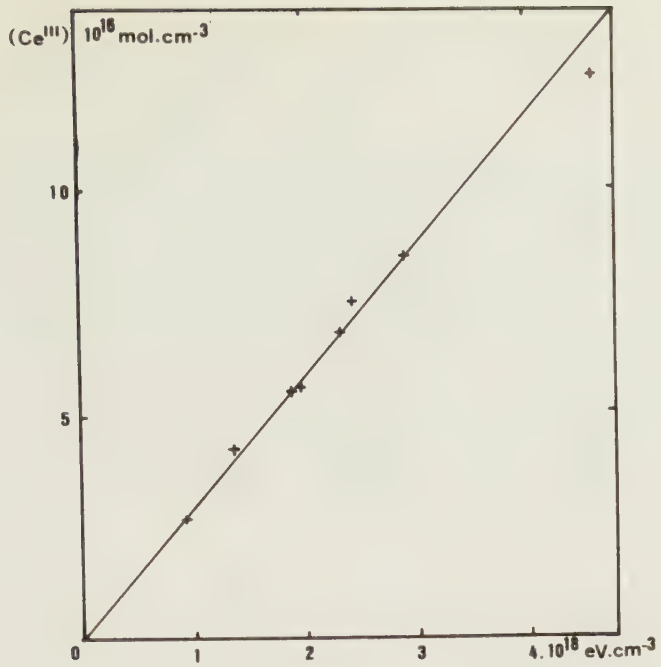


Figure 13 - Réduction de Ce^{IV}, 10^{-3}M, en milieu sulfurique 0,4 M aéré, et en présence de Ce^{III} $0,8.10^{-4}$M. La concentration d'acide borique variait de 4.10^{-2}M à 2.10^{-1}M suivant les cellules d'irradiation.

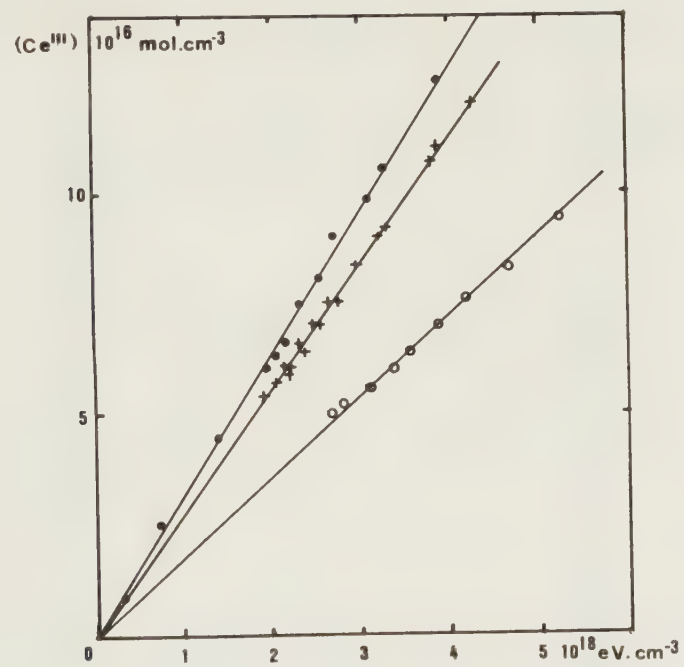


Figure 14 - Réduction de Ce^{IV} 0,8 10^{-3}M, en solution sulfurique 0,4 M aérée, en présence d'une concentration initiale en Ce^{III} de 0,15 10^{-3}M et en Tl^{I} de :

. 5.10^{-4}M

\+ 10^{-2}M

o 5.10^{-2}M

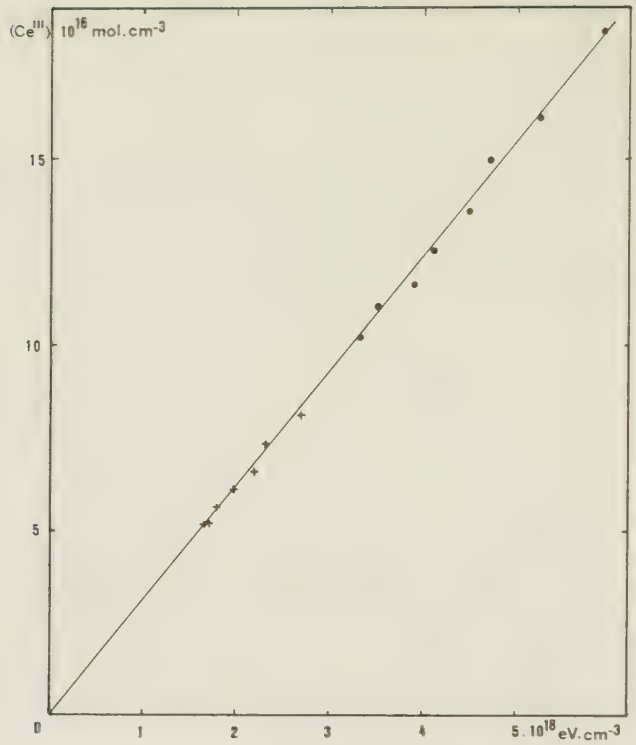


Figure 15 - Réduction de Ce^{IV} 10^{-3}M en milieu sulfurique 0,4 M aéré et en présence de Ce^{III} 10^{-4} M et de Tl^{I} 10^{-3} M.

\+ en présence d'acide borique 8.10^{-2} M.

\- en présence d'acide borique 10^{-1}M.

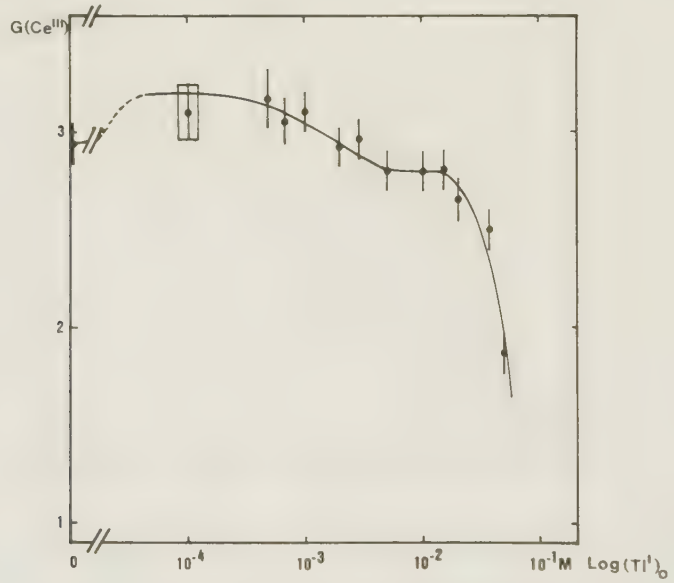


Figure 16 - Influence de la concentration initiale en Tl^{I} sur la réduction de Ce^{IV}, en solution sulfurique 0,4 M aérée.

$(Ce^{III})_o$ = 1,5.10^{-4}M.

$(Ce^{IV})_o$ = 0,8.10^{-3}M.

$(BO_4H_3)_o$=8.10^{-2}M.

$$2\,G_{OH}\,\frac{k_6(Tl^I)}{k_4(Ce^{III}) + k_6(Tl^I)}$$

devient important en même temps que (Tl^I). Connaissant le rapport $k_6/k_4 = 30$ [34] [41], on peut calculer que pour $(Ce^{III})_0 = 1,5.10^{-4}$M, 90 % de la sensibilisation maximale devrait être obtenue dès que $(Tl^I)_0 = 0,45.10^{-4}$M. En fait, il semblerait que la sensibilisation n'intervienne que pour des concentrations en thallium beaucoup plus importantes ($\simeq 10^{-4}$M). Mais, pour ces faibles concentrations en Tl^I, dont la variation relative est grande au cours de l'irradiation même, la règle de l'additivité ne s'applique que très imparfaitement. Il est donc difficile d'aboutir à des conclusions définitives sur cette première partie de la courbe 16, même si elle correspond aux résultats obtenus par d'autres auteurs [42] [44] pour les particules α de ^{210}Po.

B) Effet des concentrations moyennes en Tl^I

La figure 16 montre une diminution du rendement $G(Ce^{III})$ pour les plus fortes concentrations en Tl^I. En détaillant la partie correspondante, on observe, figure 17, que cette diminution aboutit à un palier où $G(Ce^{III})$ est sensiblement constant tant que $(Tl^I)_0$ reste compris entre 5.10^{-3} et $1,5.10^{-2}$M environ.

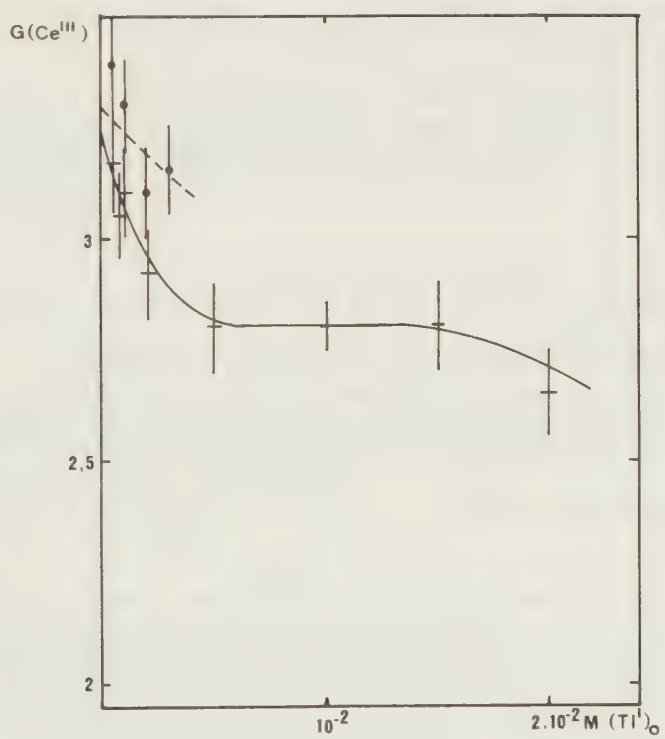


Figure 17 - Influence des grandes concentrations de Tl^I sur la réduction de Ce^{IV} en solution sulfurique 0,4 M aérée.
+ $(Ce^{III})_0 = 0,15.10^{-3}$M ; $(Ce^{IV})_0 = 0,8.10^{-3}$M.
. $(Ce^{III})_0 = 0,15.10^{-3}$M ; $(Ce^{IV})_0 = 2,10^{-3}$M.

La baisse du rendement G (Ce^{III}), observée quand (Tl^{I}) augmente, peut s'interpréter en remarquant que, plus la concentration en Tl^{I} est grande, plus au cours de leur diffusion les radicaux OH sont rapidement captés selon la réaction (6). Par conséquent, la formation de Tl^{II} s'effectue de plus en plus près du centre des trajectoires, en présence de H_2O_2 en concentrations de plus en plus élevées. La probabilité de la réduction de Tl^{II} par H_2O_2 (réaction (8)) en croît donc d'autant, au détriment de l'oxydation (7) par Ce^{IV}. Or, l'ensemble des réactions

$$OH + Tl^{I} \rightarrow OH^{-} + Tl^{II}, \qquad (6)$$

$$H_2O_2 + Tl^{II} \rightarrow HO_2 + H^{+} + Tl^{+}, \qquad (8)$$

équivaut à une catalyse locale par Tl^{I} de la réaction

$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O. \qquad (9)$$

Une telle catalyse de réactions intratrajectoires dont l'hypothèse a déjà été avancée pour interpréter les résultats avec les rayons α de ^{210}Po [18] [44] diminue effectivement le rendement G (Ce^{III}) puisqu'un seul ion Ce^{IV} est réduit par HO_2 formé en (8) (réaction (3)) alors que trois réductions auraient résulté de l'action de H_2O_2 (réaction (2) et (3)) et de OH (réaction (6) et (7)). Si cette hypothèse est exacte, elle doit entraîner des conséquences quantitatives que nous avons été amené à vérifier par deux séries d'expériences.

a) Le palier précédemment observé est obtenu lorsque la concentration en Tl^{I} est suffisante pour que tous les radicaux OH soient ainsi engagés dans le processus de catalyse locale. On a alors :

$$G_2(Ce^{III}) = 2\,G_{H_2O_2} + G_H + G_{HO_2} - G_{OH}.$$

C'est dire que le rendement de la réduction devrait être égal à celui mesuré en absence de thallium. Pourtant, la valeur obtenue $G_2(Ce^{III}) = 2,80 \pm 0,11$ mol./100 eV, est signficativement différente de la valeur G_1 (Ce^{III}) = 2,94 mol./100 eV trouvée en absence de thallium (voir annexe I).

On peut donc penser que la présence de Tl^{I}, bon capteur de radicaux OH, a modifié le rendement de réduction du cérium en inhibant les réactions intratrajectoires correspondantes. Si ceci est exact, un autre capteur de radicaux OH tel que Ce^{III}, en concentration convenable, devrait provoquer la même diminution de rendement.

Dans cette optique, nous avons irradié des solutions sulfuriques aérées de sulfate cérique 10^{-3}M contenant des quantités de Ce^{III} croissantes. La figure 18 montre la diminution de G(Ce^{III}) observée lorsqu'on augmente la concentration initiale en Ce^{III} et on aboutit à un palier dont la valeur est bien identique à celle trouvée précédemment :

$$G_2(Ce^{III}) = G(Ce^{III})_{Tl} = G(Ce^{III})_{Ce^{III}} = 2,80 \pm 0,11 \text{ mol./100 eV}.$$

b) l'hypothèse attribuant l'effet inhibiteur des concentrations moyennes de Tl^{I} à une catalyse de la réaction (9) implique comme nous l'avons vu plus haut une compétition locale entre H_2O_2 et Ce^{IV} pour Tl^{II} (réactions (2) et (8)). Nous avons donc examiné si la concentration en Ce^{IV} avait une influence sur cet effet. On voit sur la figure 17 que pour des concentrations plus élevées la baisse du rendement $G(Ce^{III})$ semble effectivement moins nette.

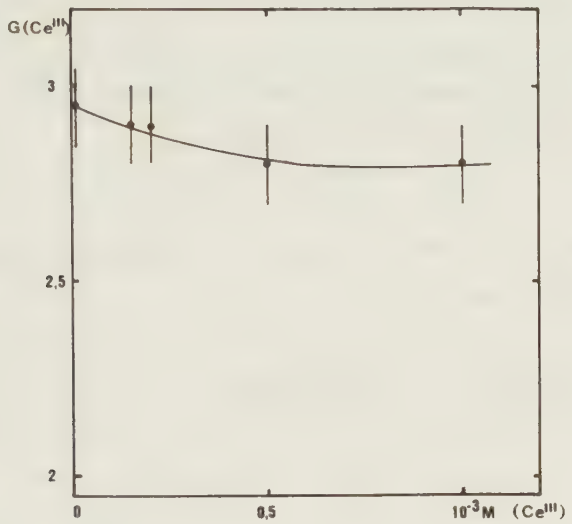


Figure 18 - Influence de la concentration initiale en Ce^{III} sur la réduction de Ce^{IV} en solution sulfurique 0,4 M aérée.
$(Ce^{IV})_0 = 10^{-3}$M.

c) Capture des précurseurs de H_2O_2 par Tl^{I} en grandes concentrations

D'après l'hypothèse déjà avancée pour interpréter les résultats avec les rayons α de ^{210}Po dissous [44] la chute du rendement de réduction de Ce^{IV} pour les plus fortes concentrations de Tl^{I} serait due à une capture des précurseurs de H_2O_2 selon, par exemple, une compétition locale du type :

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2,$$
$$OH + Tl^{I} \rightarrow Tl^{II} + OH^{-}.$$

Si, comme nous l'avons vu précédemment, les ions Tl^{II} réagissent sur place avec H_2O_2, la variation du rendement $G(Ce^{III})$ sera :

$$\Delta G(Ce^{III}) = 2\Delta G_{H_2O_2} - \Delta G_{OH},$$

la variation de $G_{H_2O_2}$ étant liée à une variation concomitante de G_{OH} puisque, le rendement de décomposition de l'eau n'étant pas affecté par le phénomène tel qu'il est décrit ici :

$$\Delta G_{-H_2O} = O = 2\Delta G_{H_2O_2} + \Delta G_{OH},$$

On tire des deux équations ci-dessus :

$$\Delta G(Ce^{III}) = 4\,\Delta G_{H_2O_2} .$$

La variation du rendement de réduction de Ce^{IV} doit donc être égale à l'effet des mêmes concentrations de Tl^{I} sur le rendement de réduction de Tl^{III} soit en équivalents :

$$\Delta G(Tl^{I}) = 4\,\Delta G_{H_2O_2} .$$

Nous avons donc comparé sur la figure 19 les résultats présentés ici sur l'effet des grandes concentrations que Tl^{I} dans la radiolyse de Ce^{IV} par les rayonnements de recul de $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$ avec ceux de LEFORT et TARRAGO [42] sur la réduction de Tl^{III} par les rayons α de ^{210}Po dissous. On voit que dans le premier cas, il est beaucoup plus difficile de capter les précurseurs de H_2O_2 puisqu'il faut environ 10 fois plus de Tl^{I} pour arriver à la même variation relative que lors de la radiolyse par les rayons α du polonium.

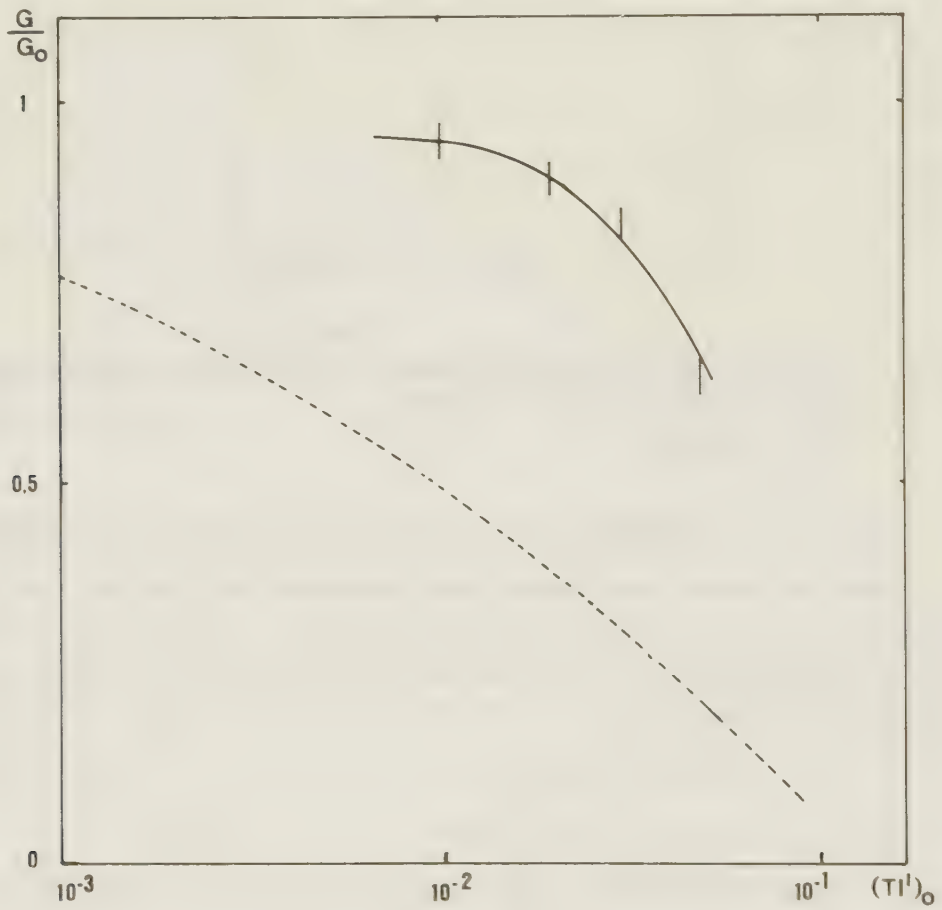


Figure 19 - Capture des précurseurs de H_2O_2 par Tl^{I}.

-+- $G(Ce^{III})$ d'après les résultats présentés ici sur $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$

--- $G_1(Tl^{I})$ d'après les résultats de LEFORT et TARRAGO avec des rayons α de ^{210}Po dissous [42].

CONCLUSION

La radiolyse du système Ce^{IV}-Tl^{I} par les rayonnements de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$ présente approximativement les mêmes caractéristiques qualitatives que celles mises en évidence par MARIANO et NOVAIS [44] pour les rayons α de ^{210}Po dissous.

Nous avons vu que la différence entre les valeurs 2,94 mol./100 eV rendement en absence de thallium, et 2,80 mol./100 eV rendement obtenu au palier, est due à la capture des radicaux OH. Sans faire pour l'instant d'hypothèse sur le mode de capture des radicaux H nous pouvons écrire :

$$G_1(Ce^{III}) = 2\,G_{H_2O_2} + G_H + G_{HO_2} - G_{OH} = 2{,}94 \text{ mol./100 eV},$$

et

$$G_2(Ce^{III})_{Tl} = 2\,G^{S(OH)}_{H_2O_2} + G^{S(OH)}_{H} + G^{S(OH)}_{HO_2} - G^{S(OH)}_{OH} = 2{,}80 \text{ mol./100 eV}.$$

De plus, l'extrapolation des courbes de la figure 17 vers les concentrations en Tl^{I} nulles conduit à un rendement $G_3(Ce^{III})_{Tl=0} \# 3{,}25$ ions/100 eV. Cette valeur correspondrait au rendement de réduction lorsque la concentration en Tl^{I} est suffisante pour que tous les radicaux OH soient captés et donnent lieu à un mécanisme identique à celui des radiolyses γ, mais insuffisante pour que Tl^{II}, formé loin des trajectoires, entraîne la catalyse de la réaction (9). Dans ce cas, on peut écrire que :

$$G_3(Ce^{III})_{Tl\to 0} = 2\,G^{S(OH)}_{H_2O_2} + G^{S(OH)}_{H} + G^{S(OH)}_{HO_2} + G^{S(OH)}_{OH} = 3{,}25 \text{ mol./100 eV}.$$

Toutefois, l'imprécision inhérente à l'extrapolation nous empêche de tenir compte de cette dernière valeur pour le calcul des rendements radicalaires et moléculaires. Cependant, ayant calculé ces rendements, nous vérifierons qu'ils remplissent bien la condition précédemment énoncée.

CHAPITRE IV

ETUDE DU SYSTEME VO^{++} - VO_2^+ - VO_3^+

Les études sur la radiolyse du vanadium pentavalent en solution aqueuse induite par les rayons γ de ^{60}Co [48] [49] ou les rayons α de ^{210}Po [8] [9] ont mis en évidence la réduction de VO_2^+, par les radicaux HO_2 :

$$VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2, \qquad (1)$$

et sa peroxydation,

$$VO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_3^+ + H_2O. \qquad (2)$$

Les ions VO_3^+ ainsi formés sont réduits par les radicaux OH selon la vitesse relative de leur production

$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2 \ . \qquad (3)$$

Dans le cas des rayons γ la vitesse de production des radicaux OH est plus grande que celle des ions VO_3^+, $G^{\gamma}_{OH} \cdot I^{\gamma} > G^{\gamma}_{H_2O_2} \cdot I^{\gamma}$. Celui-ci est donc réduit au fur et à mesure de son apparition suivant (3) et les radicaux OH en excès oxydent VO^{++} :

$$VO^{++} + OH \rightarrow VO_2^+ + H^+ \ . \qquad (4)$$

Dans le cas des rayons α de ^{210}Po, au contraire, $G^{\alpha}_{OH} \cdot I^{\alpha} < G^{\alpha}_{H_2O_2} \cdot I^{\alpha}$; la vitesse de production des radicaux OH est insuffisante pour que ceux-ci réagissent sur tous les ions VO_3^+ dont l'excès s'accumule.

Ces deux circonstances peuvent en fait se produire lors des irradiations de solutions boriques dans un réacteur nucléaire selon les caractéristiques relatives du rayonnement propre $G^{\gamma} \cdot I^{\gamma}$ et de celui des particules de recul de la réaction nucléaire $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li, G^{\alpha} \cdot I^{\alpha}$.

a) Si $G^{\gamma}_{OH} \cdot I^{\gamma} + G^{\alpha}_{OH} \cdot I^{\alpha} > G^{\gamma}_{H_2O_2} \cdot I^{\gamma} + G^{\alpha}_{H_2O_2} \cdot I^{\alpha}$,

le rayonnement propre du réacteur impose son allure à l'ensemble du phénomène : il ne s'accumule pas de peroxyde VO_3^+ et l'excès de radicaux OH réoxyde VO^{++} suivant (4). Ce mécanisme de la radioréduction, avec réduction par les radicaux HO_2 provenant soit de la radiolyse de l'eau aérée ($G_H + G_{HO_2}$), soit de la réaction (3) ($G_{H_2O_2}$) et réoxydation par les radicaux OH disponibles ($G_{OH} - G_{H_2O_2}$) conduit pour le rendement $G(VO^{++})$ à l'expression :

$$G(VO^{++}) = (G_H + G_{HO_2} + G_{H_2O_2}) - (G_{OH} - G_{HO_2}),$$

$$G(VO^{++}) = 2G_{H_2O_2} + G_H + G_{HO_2} - G_{OH}.$$

b) si $G^{\gamma}_{OH}.I^{\gamma} + G^{\alpha}_{OH}\, I^{\alpha} < G^{\gamma}_{H_2O_2}.I^{\gamma} + G^{\alpha}_{H_2O_2}.I^{\alpha}$,

tout se passe globalement comme dans le cas des rayonnements à ionisation dense ; l'ion VO_3^+ s'accumule avec le rendement :

$$G(VO_3^+) = G_{H_2O_2} - G_{OH},$$

et VO^{++} apparaît :

$$G(VO^{++}) = G_H + G_{HO_2} + G_{OH}.$$

Enfin on sait [9] [49] qu'en présence d'ions VO^{++} en concentration suffisante il peut y avoir oxydation de ces ions par VO_3^+ :

$$VO_3^+ + VO^{++} + H_2O \rightarrow 2VO_2^+ + OH + 2H^+. \qquad (5)$$

C'est ainsi que, lors des irradiations de vanadium tétravalent par les rayons α du ^{210}Po [49], VO_3^+ disparaît aux faibles intensités essentiellement suivant (5) ; l'ensemble des réactions (2), (4), (5) aboutit à une oxydation par le peroxyde d'hydrogène et les radicaux OH, tandis que les radicaux HO_2 sont en nombre insuffisant pour assurer la réaction inverse suivant (1). On a donc finalement une oxydation :

$$G(VO_2^+) = 2G_{H_2O_2} + G_{OH} - G_H - G_{HO_2}.$$

I - PREPARATION DES SOLUTIONS ET DOSAGES

Les solutions ont été préparées à partir des produits MERCK (acide sulfurique, acide borique) ou PROLABO (orthovanadate de sodium, sulfate de vanadyle).

Le dosage de V^V était effectué par réduction par le sulfate ferreux. Un centimètre cube de solution de V^V était mélangé à un centimètre cube du réactif suivant :

- 30 cm^3 H_2SO_4 18M,
- 5 cm^3 H_3PO_4,
- 65 cm^3 H_2O,
- 3 gouttes d'une solution saturée de diphénylamine sulfonate de baryum.

Dans ces conditions la présence de vanadium V provoque une coloration violette qui est détruite lors de la réduction, et nous avons vérifié qu'on dosait ainsi à la fois VO_2^+ et VO_3^+, c'est-à-dire la totalité du vanadium se trouvant au degré d'oxydation V.

Le dosage du peroxyde VO_3^+ était effectué par spectrophotométrie à 450 nm en prenant un coefficient d'extinction moléculaire $\varepsilon(VO_3^+) = 277\ M^{-1}.cm^{-1}$.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) - Irradiations aux rayons γ de ^{60}Co

Afin de savoir si l'acide borique modifiait d'une manière quelconque le mécanisme évoqué plus haut, nous avons tout d'abord soumis aux rayons γ de ^{60}Co des solutions sulfuriques 0,4 M contenant initialement $2,5.10^{-3}$M en VO_2^+ et 10^{-3}M en VO_3^+, en présence ou non de 10^{-1}M en acide borique.

On peut voir, figure 20, que la présence d'acide borique ne modifie en rien le rendement de disparition $G(-VO_3^+)$ trouvé ici égal à 2,5 mol./100 eV.

2) - Oxydation de VO^{++} par le rayonnement de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$

Lors des irradiations par le rayonnement de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$, de solutions sulfuriques 0,4 M aérées, de vanadium tétravalent initialement 10^{-3}M nous n'avons mis en évidence aucune formation d'ion VO_2^+, contrairement aux expériences similaires [9] effectuées avec les particules α de ^{210}Po.

Pour expliquer l'absence d'une telle oxydation, deux hypothèses peuvent être formulées par référence aux intensités relatives des deux types de rayonnement et en suivant en cela les cas examinés dans l'introduction.

a) L'intensité du rayonnement propre du réacteur est telle qu'elle détermine l'allure des phénomènes et que, comme dans le cas des rayons γ de ^{60}Co, les radicaux HO_2 sont en nombre suffisant pour que la réduction inverse de VO_2^+ (réaction (1)) compense approximativement l'oxydation par les radicaux OH (réaction (4)) ou par H_2O_2 (réactions (4) (2) (5)).

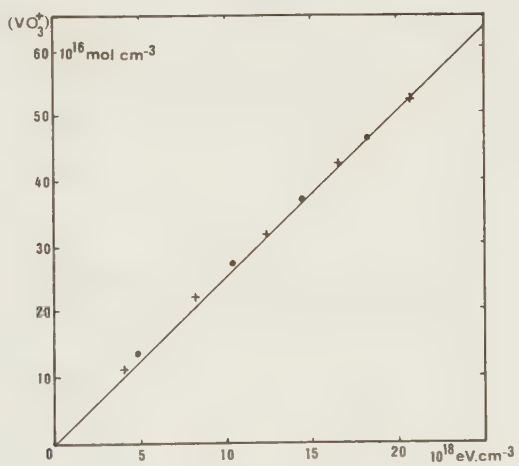


Figure 20 - Disparition de VO_3^+ par irradiation par les rayons γ de ^{60}Co ($I \simeq 50\ 10^{18}$ eV. $cm^{-3}.h^{-1}$). Solution sulfurique 0,4 M aérée.
+ $(VO_2^+)_0 = 2,5.10^{-3}$M $\quad (VO_3^+)_0 = 10^{-3}$M
. $(VO_2^+)_0 = 2,5.10^{-3}$M $\quad (VO_3^+)_0 = 10^{-3}$M $\quad (H_3BO_4) = 10^{-1}$M.

3) - Peroxydation de VO_2^+ en VO_3^+

b) S'il n'en est pas ainsi, on peut cependant penser que l'intensité d'irradiation globale est ici relativement élevée, contrairement aux expériences avec les rayons α de ^{210}Po. Les radicaux OH et les ions VO_3^+ seraient alors en concentrations stationnaires telles qu'ils réagiraient entre eux (réaction (3)) plutôt que d'oxyder le vanadium tétravalent (réactions (4) et (5)). Les radicaux OH seraient ainsi transformés en radicaux HO_2 réducteurs tandis que H_2O_2 en excès serait décomposé catalytiquement suivant la suite des réactions :

$$VO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_3^+ + H_2O, \qquad (2)$$

$$VO_3^+ + VO^{++} + H_2O \rightarrow 2VO_2^+ + 2H^+ + OH, \qquad (5)$$

$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2, \qquad (3)$$

$$VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2, \qquad (1)$$

ce qui équivaut à :

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2.$$

Aucune oxydation de VO^{++} ne pourrait être alors observée. Nous nous sommes donc intéressé aux solutions de vanadium pentavalent.

Si on irradie suivant la technique indiquée précédemment des solutions sulfuriques 0,4 M aérées de vanadium pentavalent en présence d'acide borique, on observe globalement la formation de l'ion VO_3^+ mais en quantités relativement faibles, ne variant que légèrement avec la dose, et de manière irreproductible (tableau VI).

TABLEAU VI

Formation de VO_3^+ dans une solution sulfurique 0,8 N aérée de VO_2^+ initialement 9.10^{-4} M

Doses reçues (10^{18} eV.cm^{-3})	Concentrations VO_3^+ (x 10^4 M)
27,4	2,09
30,2	2,24
34,4	2,24
39,7	2,17
49	1,8
50,5	2,96
57	2,67
65,5	2,27
76,6	1,73

Deux hypothèses peuvent être à nouveau avancées pour tenter d'expliquer ces observations :

a) $G^{\gamma}_{OH} \cdot I^{\gamma} + G^{\alpha}_{OH} \cdot I^{\alpha} > G^{\gamma}_{H_2O_2} \cdot I^{\gamma} + G^{\alpha}_{H_2O_2} \cdot I^{\alpha}$.

Dans ce cas les radicaux OH réduiraient les ions VO_3^+ (réaction (3)) lorsque celui-ci serait parvenu à une faible concentration stationnaire (2.10^{-4}M) et le système se comporterait dès lors comme dans le cas des irradiations avec les rayons γ.

b) $G^{\gamma}_{OH} \cdot I^{\gamma} + G^{\alpha}_{OH} \cdot I^{\alpha} < G^{\gamma}_{H_2O_2} \cdot I^{\gamma} + G^{\alpha}_{H_2O_2} \cdot I^{\alpha}$.

Dans ce cas l'ion VO_3^+ devrait s'accumuler. On peut cependant penser que la réaction lente (5) intervient en effet prolongé, limitant ainsi la quantité de VO_3^+ mesurable et ceci d'une manière d'autant plus irreproductible que pour des raisons de sécurité les mesures n'étaient effectuées qu'un délai difficilement contrôlable après la fin de l'irradiation.

Afin de déterminer l'influence de cet effet prolongé nous avons préparé des solutions sulfuriques 0,4 M contenant à la fois les ions VO_2^+, VO_3^+ et VO^{++} et nous avons suivi l'évolution de l'ion VO_3^+ en fonction du temps (figure 21).

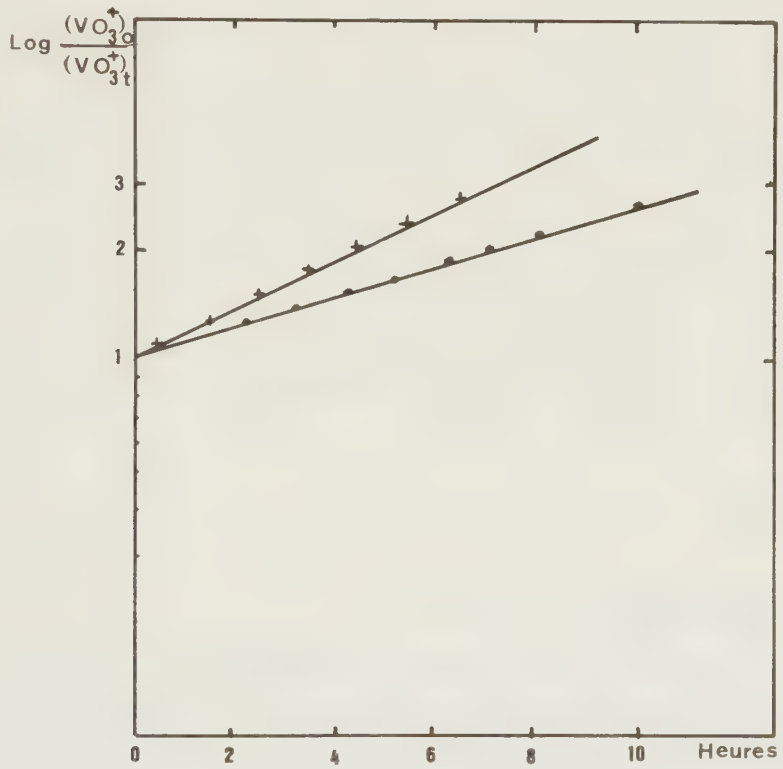


Figure 21 - Cinétique de la réaction $VO_3^+ + VO^{++}$

. $(VO_3^+)_0 = 4,6.10^{-4}$M, + $(VO_3^+)_0 = 4,8.10^{-4}$M,

$(VO_3^+)_0 + (VO_2^+)_0 = 8,8.10^{-4}$M, $(VO_3^+)_0 + (VO_2^+)_0 = 9.10^{-4}$M,

$(VO^{++}) = 5,5.10^{-4}$M, $(VO^{++}) = 10^{-3}$M.

Nous avons pu constater :

- que la quantité $(VO_3^+) + (VO_2^+)$ restait constante pendant la durée de l'expérience. Ceci signifie que la concentration en VO^{++} est invariante dans le même temps.

- que la réaction (5) était d'ordre un par rapport à VO_3^+ et VO^{++} :

$$\frac{d(VO_3^+)}{dt} = k\ (VO^{++})\ (VO_3^+),$$

avec $k = 44.10^{-3}\ M^{-1}.\ s^{-1}$ en accord avec les données précédentes [49].

Ces résultats s'interprétent sur la base d'un mécanisme comportant la réduction de VO_3^+ (réaction (3)) par les radicaux OH formés selon (5) :

$$VO_3^+ + VO^{++} + H_2O \rightarrow 2VO_2^+ + OH + 2H^+, \qquad (5)$$

$$VO_3^+ + OH \rightarrow VO_2^+ + HO_2, \qquad (3)$$

$$VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2, \qquad (1)$$

équivalent à :

$$2VO_3^+ \rightarrow 2VO_2^+ + O_2,$$

avec :

$$k_5 = \frac{1}{2}\ .\ k = 22.10^{-3}\ M^{-1}\ .\ s^{-1}\ .$$

Il faut noter que le schéma réactionnel ci-dessus est compatible avec toutes les interprétations présentées jusqu'ici. Il semble donc que les intensités relatives obéissent à la condition :

$$G^{\gamma}_{OH} \cdot I^{\gamma} + G^{\alpha}_{OH} \cdot I^{\alpha} < G^{\gamma}_{H_2O_2} \cdot I^{\gamma} + G^{\alpha}_{H_2O_2} \cdot I^{\alpha}.$$

4) - Réduction de VO_2^+ en VO^{++}

La décomposition de VO_3^+ selon les réactions (5) (3) et (1) ne consomme donc ni ne produit de vanadium tétravalent. Par conséquent, les variations de cette décomposition pendant et après l'irradiation ne devraient avoir aucune influence parallèle sur la formation de VO^{++}. Cependant, les résultats sont très irreproductibles lorsque, pour connaître la réduction imputable à la réaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$, on emploie la méthode habituelle, soustrayant aux quantités de VO^{++} formées dans les solutions boriques de VO_2^+ celles relatives aux solutions témoins, de même composition mais sans acide borique, irradiées dans les mêmes conditions de flux du réacteur.

Cette irreproductibilité, dépendant largement des intensités relatives des diverses espèces de rayonnement, semble indiquer une non additivité de leurs effets. En fait, d'après ce que nous avons vu jusqu'ici, ceci ne peut provenir que des valeurs respectives de ces intensités vis-à-vis des conditions (a) et (b). En effet, pour le rayonnement propre de la pile comparable à un rayonnement γ, $G^{\gamma}_{OH}.I^{\gamma} > G^{\gamma}_{H_2O_2}.I^{\gamma}$ (a) et la vitesse de réduction dans les solutions témoins s'interprète par l'expression :

$$G^{\gamma}(VO^{++}).I^{\gamma} = 2G^{\gamma}_{H_2O_2}.I^{\gamma} + G^{\gamma}_{H}I^{\gamma} - G^{\gamma}_{OH}I^{\gamma}$$

Au contraire, nous venons de voir que, pour les solutions boriques :

$$G^{\gamma}_{OH}.I^{\gamma} + G^{\alpha}_{OH}.I^{\alpha} < G^{\gamma}_{H_2O_2}.I^{\gamma} + G^{\alpha}_{H_2O_2}.I^{\alpha} \qquad (b)$$

comme dans le cas des rayons α de ^{210}Po, la formation de VO^{++} peut alors s'exprimer par la somme des effets des espèces radicalaires :

$$G^{\gamma+\alpha}(VO^{++})I^{\gamma+\alpha} = G^{\gamma}_{H}I^{\gamma} + G^{\alpha}_{H}I^{\alpha} + G^{\alpha}_{HO_2}I^{\alpha} + G^{\gamma}_{OH}I^{\gamma} + G^{\alpha}_{OH}I^{\alpha}$$

On voit que la différence :

$$G^{\gamma+\alpha}(VO^{++})I^{\gamma+\alpha} - G^{\gamma}(VO^{++})I^{\gamma} =$$

$$G^{\alpha}_{H}I^{\alpha} + G^{\alpha}_{HO_2}I^{\alpha} + G^{\alpha}_{OH}I^{\alpha} + 2G^{\gamma}_{OH}I^{\gamma} - 2G^{\gamma}_{H_2O_2}I^{\gamma}$$

reste fonction du rayonnement propre du réacteur et ne représente donc pas les effets des noyaux de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$.

Pour pallier cette difficulté, nous avons alors été amenés à employer des témoins sans bore comportant, outre VO_2^+, des quantités importantes de VO_3^+. On sait [9] que, dans ces conditions, pour les rayons γ comme pour les rayons α, les radicaux OH sont tous utilisés à décomposer VO_3^+, et que la vitesse de réduction en VO^{++} peut alors s'exprimer par :

$$G^{\gamma}(VO^{++})I^{\gamma} = G^{\gamma}_{H}I^{\gamma} + G^{\gamma}_{OH}I^{\gamma}.$$

On a bien alors une expression indépendante du rayonnement propre du réacteur :

$$G^{\gamma+\alpha}(VO^{++})I^{\gamma+\alpha} - G^{\gamma}(VO^{++})I^{\gamma} = G^{\alpha}_{H}I^{\alpha} + G^{\alpha}_{OH}I^{\alpha} + G^{\alpha}_{HO_2}I^{\alpha} = G^{\alpha}(VO^{++})I^{\alpha}.$$

5) - Influence de la concentration initiale en VO_2^+

Dans ces conditions, en effectuant la correction à l'aide d'un témoin contenant des ions VO_3^+, les résultats sont reproductibles et les quantités de VO^{++} formées sous l'action des particules de recul α et ^{7}Li sont bien sensiblement proportionnelles aux doses (voir figure 22).

Les rendements de réduction ainsi déterminés, dépendent de la concentration initiale en VO_2^+. On voit sur la figure 23 que, pour les plus faibles concentrations, la courbe s'extrapole vers :

$G_0 (VO^{++}) = 0,51 \pm 0,04$ mol./100 eV

Par ailleurs, bien que l'étude n'ait pu être effectuée avec la précision nécessaire pour de très fortes concentrations (valeurs maximales de flux du réacteur, de la concentration en bore etc.), il semble que la courbe tende vers un palier pour des rendements légèrement supérieurs à 1 :

$$G_\infty (VO^{++}) \simeq 1 \text{ mol./100 eV.}$$

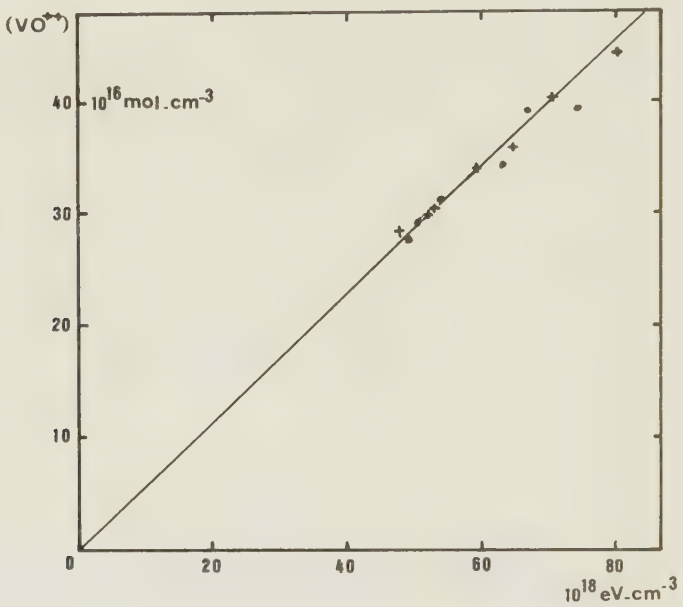


Figure 22 - Formation de VO^{++} dans une solution de VO_2^+ $1,6.10^{-3}$ M en milieu sulfurique 0,4 M aéré contenant de l'acide borique $2,5.10^{-1}$ M.

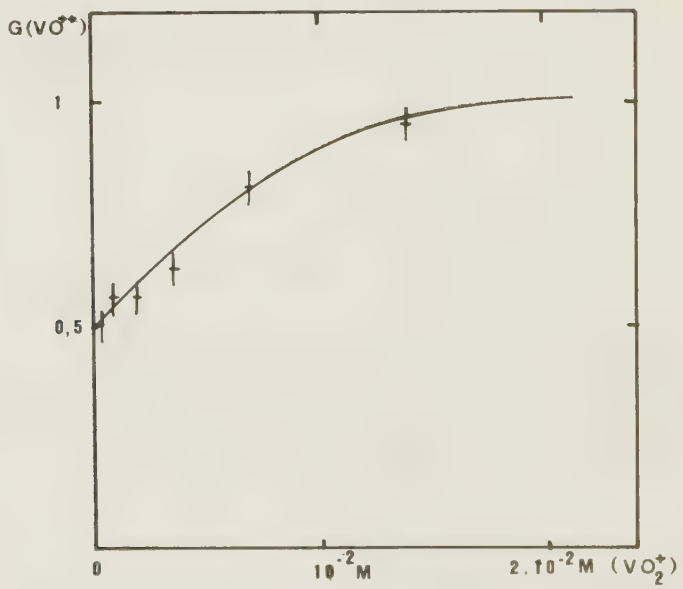


Figure 23 - Influence de la concentration initiale $(VO_2^+)_0$ sur le rendement de formation de VO^{++}, en milieu sulfurique 0,4 M aéré.

CHAPITRE V

OXYDATION DES IONS Fe^{2+} EN PRESENCE D'IONS Cu^{2+}

A la suite d'études effectuées avec les rayons γ de ^{60}Co [16] ou les particules α de ^{210}Po [7] on sait que la présence de Cu^{II} dans les solutions aqueuses de Fe^{2+} modifie le schéma des réactions induites par radiolyse, tandis que les radicaux OH et les molécules de peroxyde d'hydrogène oxydent Fe^{2+} comme en l'absence de Cu^{2+}.

$$Fe^{2+} + OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-, \qquad (1)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-, \qquad (2)$$

l'addition de ce soluté introduit une compétition pour la capture des radicaux HO_2 (en présence d'air),

$$Cu^{2+} + HO_2 \rightarrow Cu^+ + H^+ + O_2, \qquad (3)$$

$$Fe^{2+} + HO_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2, \qquad (4)$$

les ions Cu^+ réduisant alors les ions Fe^{3+} :

$$Cu^+ + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}. \qquad (5)$$

Dans ces conditions le rendement d'oxydation peut s'écrire (G_{HO_2} étant supposé non nul) :

$$G(Fe^{3+}) = 2G_{H_2O_2} + G_{OH} + 3(G_H + G_{HO_2}) - 4(G_H + G_{HO_2}) \frac{k_3 (Cu^{II})}{k_3 (Cu^{II}) + k_4 (Fe^{II})}.$$

Pour les rayons γ, comme l'a montré HART [16] il varie selon les concentrations depuis $G(Fe^{3+}) = 2G_{H_2O_2} + 3G_H + G_{OH} = 15,6$ mol./100 eV pour les faibles rapports $\frac{(Cu^{II})}{(Fe^{II})}$ jusqu'à $G(Fe^{3+}) = 2\,G_{H_2O_2} - G_H + G_{OH} = 0,66$ mol./100 eV, la différence entre les deux rendements correspondant à $4\,G_H$. DONALDSON et MILLER [7] ont trouvé une variation analogue avec les rayons α de ^{210}Po : $(4G_H + 4G_{HO_2})$.

Indépendamment des concentrations de Fe^{2+} et Cu^{2+}, un autre facteur pouvant affecter la compétition est le pH de la solution radiolysée. BAXENDALE et al. [51] ont en effet montré que le rapport augmentait considérablement avec le pH (figure 24) : ce rapport passe de 0,4 en milieu sulfurique 0,4 M jusqu'à pH $\simeq$ 2,4. La compétition entre les ions Cu^{2+} et Fe^{2+} pour les radicaux HO_2 est donc d'autant plus en faveur de la réaction (3) que

le pH est élevé : HART [16] étudiant la radiolyse des solutions sulfuriques aérées 10^{-3}M en Fe^{2+} et 10^{-2}M en Cu^{2+} montrait ainsi que le rendement $G(Fe^{3+})$ diminuait depuis 4 mol./100 eV jusqu'à 0,66 mol./100 eV quand le pH passait de 0,4 à 2, puis restait constant pour des pH > 2.

Lorsque les conditions expérimentales sont telles que la réaction (3) l'emporte sur la réaction (4) le rendement d'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} s'écrit :

$$G(Fe^{3+}) = 2G_{H_2O_2} + G_{OH} - G_H - G_{HO_2} \qquad (1)$$

DONALDSON et MILLER [7] radiolysant des solutions sulfuriques aérées ou désaérées 0,01 N par des particules α de ^{210}Po trouvaient un rendement $G(Fe^{3+}) = 2,1$ mol./100 eV, lorsque $(Fe^{II}) = 10^{-2}$M. La mesure de $G(O_2) = 0,23$ mol./100 eV dans les solutions désaérées conduisait ces auteurs à un rendement $G(HO_2) = 0,23$ mol./100 eV, rendement dû à la réaction $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$ se produisant dans les trajectoires. Nous voyons donc tout l'intérêt de l'étude de ce système pour la mise en évidence et la mesure du rendement de cette réaction intratrajectoire (a).

I - PREPARATION DES SOLUTIONS ET DOSAGES

Les solutions ont été préparées à partir des produits MERCK (acide sulfurique, acide borique) ou PROLABO (sel de Mohr, $CuSO_4, 5H_2O$) de grande pureté.

Le dosage de Fe^{2+} formé était effectué par spectrophotométrie directe à 304 nm, les ions Cu^{2+} en concentration 10^{-2}M et l'acidité n'intervenant pas sur la valeur du coefficient d'extinction moléculaire [52].

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Influence du pH sur l'oxydation spontanée des solutions

Nous avons d'abord constaté que les solutions préparées en milieu H_2SO_4 0,4 M aéré, n'étaient pas stables à la température ambiante, et que Fe^{2+} s'oxydait en Fe^{3+}, en dehors de toute irradiation, beaucoup plus rapidement qu'en absence de Cu^{2+}. En un peu plus d'une heure, dans une solution initialement 10^{-2}M en Cu^{2+} et 10^{-3}M en Fe^{2+} (concentrations utilisées par les auteurs cités précédemment) $0,45.10^{-4}$M de Fe^{3+} est formé par oxydation spontanée.

La vitesse d'apparition de Fe^{3+} dépend de la concentration en Fe^{2+}. C'est ainsi qu'en vingt minutes $2,7.10^{-4}$M de Fe^{3+} apparaît dans une solution initialement 2.10^{-2}M en Fe^{2+} et 10^{-2}M en Cu^{2+}, tandis qu'en une heure une solution 5.10^{-3}M en Fe^{2+} et 10^{-2}M en Cu^{2+}, voit la concentration en Fe^{3+} croître jusqu'à 2.10^{-4}M.

Par contre, en milieu sulfurique 0,01 N aéré les solutions 10^{-3}M en Fe^{2+} et 10^{-2}M en Cu^{2+} restent stables pendant plusieurs jours. Toutefois pour des concentrations plus élevées, 10^{-2}M en Fe^{2+} et 10^{-1}M en Cu^{2+} par exemple, (de manière à conserver le rapport des concentrations) la vitesse spontanée d'oxydation augmente considérablement en accord avec les observations de DONALDSON et MILLER [7].

Une telle évolution nous interdisait pratiquement de travailler avec des milieux sulfuriques 0,8 N aérés, puisque les solutions, après avoir été irradiées dans le réacteur

ne pouvaient être analysées que le lendemain soit une vingtaine d'heures après leur préparation. Il n'en était pas de même pour les auteurs cités précédemment qui travaillaient avec le rayonnement γ de ^{60}Co [16] [53] ou les particules α de ^{210}Po [7] en utilisant des solutions sulfuriques 10^{-3}M en Fe^{2+} et 10^{-2}M en Cu^{2+} ; l'évolution de la solution était alors relativement faible, si le temps d'irradiation était suffisamment court, et on pouvait alors tenir compte de l'oxydation spontanée (cf. par exemple DONALDSON et MILLER [7]).

Ce phénomène d'oxydation spontanée a donc limité considérablement nos possibilités d'études ; les effets de concentration n'ont notamment pas pu être examinés avec précision. Nous avons donc finalement irradié des solutions sulfuriques aérées 0,01 N contenant initialement 10^{-3}M en Fe^{2+} et 10^{-2}M en Cu^{2+}. Comme à ce pH, $\frac{k_3}{k_4} \simeq 30$ et, en tenant compte de la concentration dix fois plus élevée en Cu^{2+}, on peut admettre que la réaction (3) se produit seule, la réaction (4) n'ayant pratiquement pas lieu dans ces conditions.

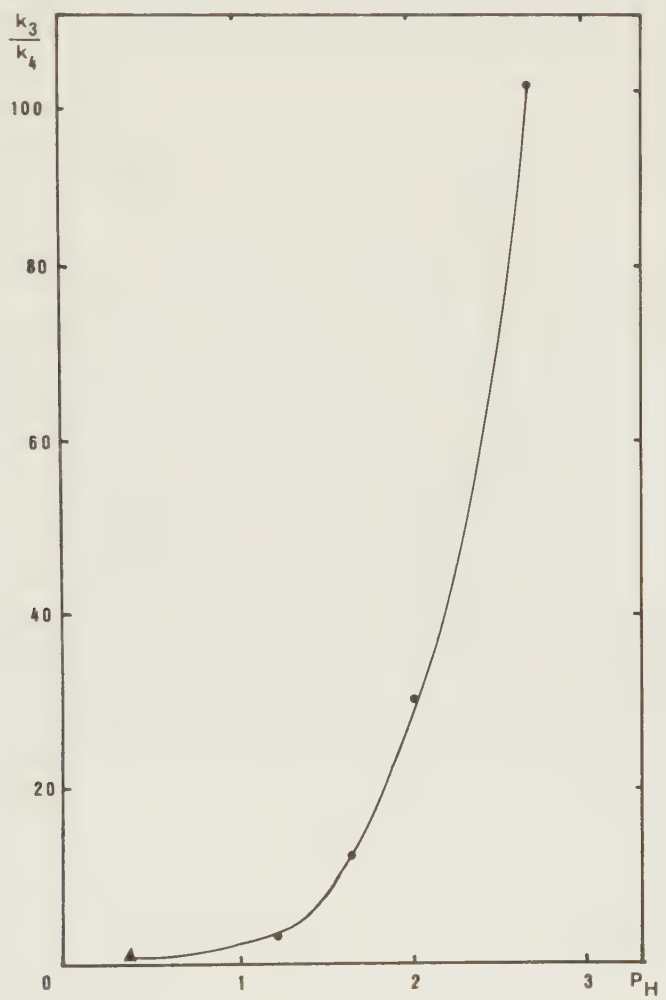


Figure 24 - Variation du rapport des constantes de vitesse k_3/k_4 en fonction du pH
. D'après BAXENDALE et al. [51]
▲ Valeur déterminée par MANTAKA [53]

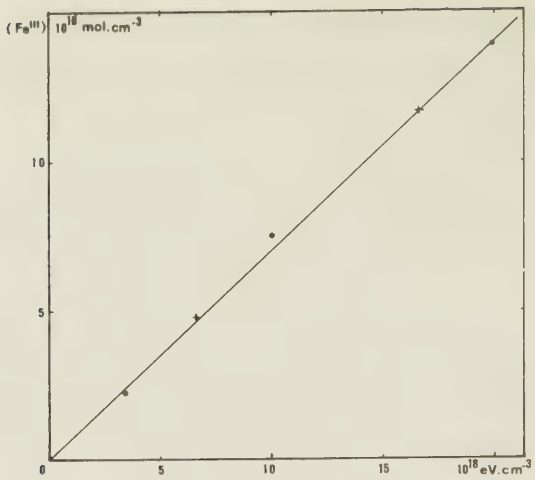


Figure 25 - Oxydation d'une solution de Fe^{2+} 10^{-3}M en présence de Cu^{2+} 10^{-2}M en milieu sulfurique 10^{-2}N, par irradiation γ de ^{60}Co (I = 19,9. 10^{18} eV. $cm^{-3}.h^{-1}$)

+ présence d'acide borique 10^{-1}M . absence d'acide borique

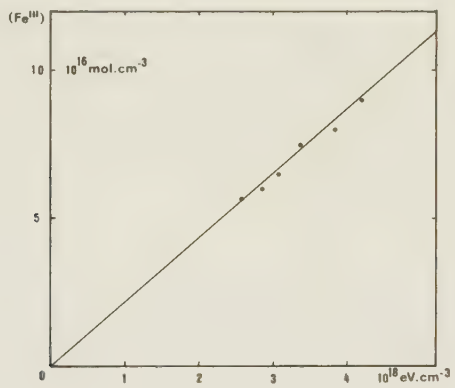


Figure 26 - Oxydation d'une solution de Fe^{2+} 10^{-3}M, en présence de Cu^{2+} 10^{-2}M, en milieu sulfurique 10^{-2}N. (H_3BO_4) = 10^{-1}M.

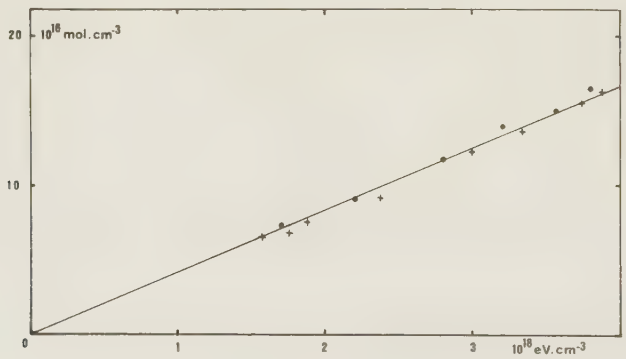


Figure 27 - Comparaison des rendements d'oxydation de solutions sulfuriques aérées de Fe^{2+} 5.10^{-3} M respectivement :

. H_2SO_4 10^{-2}N

+ H_2SO_4 0,8 N.

2) Irradiation aux rayons γ de ^{60}Co

Afin de savoir si l'acide borique modifiait d'une manière quelconque le mécanisme admis, nous avons tout d'abord irradié la solution ci-dessus H_2SO_4 10^{-2} N, Fe^{2+} 10^{-3}M, Cu^{2+} 10^{-2}M, en présence ou non de 10^{-1}M d'acide borique. On peut voir, figure 25 que la présence ou l'absence d'acide borique ne modifie pas le rendement de formation de Fe^{3+} trouvé ici égal à $G(Fe^{3+})_{Cu^{2+}} = 0,7$ mol./100 eV.

3) Irradiations par le rayonnement de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$

On peut voir, figure 26, que lorsqu'on irradie avec les particules de recul de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$ les mêmes solutions sulfuriques 0,01 N aérées contenant 10^{-3}M en Fe^{2+} et 10^{-2}M en Cu^{2+}, les quantités de Fe^{3+} formées sont linéaires avec la dose. Le rendement de formation est :

$$G(Fe^{3+})_{Cu} = 2,16 \pm 0,03 \text{ mol./100 eV,} \qquad \text{(figure 26),}$$

et nous pouvons donc écrire finalement :

$$G(Fe^{3+})_{Cu} = 2G_{H_2O_2} + G_{OH} - G_{H} - G_{HO_2} = 2,16 \text{ mol./100 eV.}$$

4) Irradiations de solutions sulfuriques 0,01 N exemptes de Cu^{2+}

Pour chercher à déterminer les rendements radicalaires et moléculaires, nous allons devoir comparer la valeur ci-dessus aux autres valeurs de rendement obtenues, elles, en milieu sulfurique 0,8 N aéré. Ceci implique que les rendements radicalaires et moléculaires soient les mêmes dans les deux milieux. Il est à noter d'ailleurs ici, que les différents auteurs qui ont effectué des calculs analogues concernant les radiolyses par les particules α de ^{210}Po ont implicitement fait la même hypothèse, puisqu'ils ont utilisé les résultats de DONALDSON et MILLER obtenus également en milieu sulfurique 0,01 N.

Une indication sur la légitimité d'une telle hypothèse consiste à voir si, par exemple, le rendement d'oxydation de Fe^{2+} en présence d'air et en absence de Cu^{2+} est le même en solution sulfurique 0,8 N et 0,01 N. Nous avons effectué ce contrôle et on voit effectivement sur la figure 27 que les rendements d'oxydation sont identiques pour les deux milieux.

CHAPITRE VI

CALCUL DES RENDEMENTS RADICALAIRES ET MOLECULAIRES

Dans la première partie de ce travail, nous avons déterminé un certain nombre de rendements, et expliqué le rôle joué par les entités produites lors de la radiolyse. Ce faisant, nous n'avons pas examiné quantitativement jusqu'ici, les modifications apportées à ces divers rendements par l'inhibition due à la capture dans les trajectoires, des radicaux H ou OH par le soluté, modifiant d'autant les rendements radicalaires et moléculaires. Au cours de ce chapitre, nous allons donc discuter de l'influence du mode de capture par les divers solutés étudiés, et nous essaierons de déterminer les rendements G^{o} en absence de tout capteur, ainsi que les " rendements " G_a G_b G_c G_d correspondant aux quatre réactions intra-trajectoires :

$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad (a),$$

$$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O \qquad (b),$$

$$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O \qquad (c),$$

$$H + OH \rightarrow H_2O \qquad (d).$$

I - MODE DE CAPTURE DES DIFFERENTS SYSTEMES ETUDIES

1) Réduction de Ce^{IV}. Formation de peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique 0,4 M aéré

Au cours des chapitres précédents nous avons vu que d'après le rendement de formation de peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique 0,4 M aéré on avait :

$$2\,G(H_2O_2) = 2\,G_{H_2O_2} + G_H + G_{HO_2} - G_{OH} = 2{,}24 \text{ mol./100 eV},$$

tandis que nous obtenions deux valeurs différentes pour le rendement de réduction de Ce^{IV} suivant les concentrations initiales en Tl^{I} :

$$G_1(Ce^{III}) = 2\,G_{H_2O_2} + G_H + G_{HO_2} - G_{OH} = 2{,}94 \text{ mol./100 eV},$$

et

$$G_2(Ce^{III}) = 2\,G^{S(OH)}_{H_2O_2} + G^{S(OH)}_{H} + G^{S(OH)}_{HO_2} - G^{S(OH)}_{OH} = 2{,}80 \text{ mol./100 eV}.$$

L'écart entre ces deux dernières valeurs est dû à l'inhibition des réactions intratrajectoires impliquant OH, ce qui conduit à une différence de $2\,G_b$. Comme l'acide sulfurique 0,4 M

aéré est sûrement mauvais capteur de radicaux OH, l'écart caractéristique entre 2 $G(H_2O_2)$ et $G_1(Ce^{III})$ ne peut provenir que d'un mode de capture différent vis-à-vis des atomes H. La différence correspondante est alors de 4 G_c. L'acide sulfurique 0,4 M aéré se comporte donc comme un mauvais capteur de radicaux H et OH ; le rendement $G_1(Ce^{III})$ correspond à un soluté bon capteur d'atomes H, et le rendement $G_2(Ce^{III})$ à un soluté bon capteur à la fois des radicaux H et OH. On a donc les trois équations :

$$2\,G^{S(o)}(H_2O_2) = 2\,G^{o}_{H_2O_2} + G^{o}_{H} + G^{o}_{HO_2} - G^{o}_{OH} = 2{,}24 \text{ mol./100 eV},$$

$$G_1^{S(H)}(Ce^{III}) = 2\,G^{o}_{H_2O_2} + G^{o}_{H} + G^{o}_{HO_2} - G^{o}_{OH} + 4\,G_c = 2{,}94 \text{ mol./100 eV},$$

$$G_2^{S(H,OH)}(Ce^{III}) = 2\,G^{o}_{H_2O_2} + G^{o}_{H} + G^{o}_{HO_2} - G^{o}_{OH} + 4\,G_c - 2\,G_b = 2{,}80 \text{ mol./100 eV}.$$

Remarquons, d'après ce qui vient d'être développé ci-dessus, que l'oxygène contenu dans l'acide sulfurique 0,4 M aéré se comporte comme un mauvais capteur d'atomes H dans les trajectoires. C'est une propriété générale que nous retrouverons pour les différents systèmes irradiés en présence d'air.

Il nous reste enfin à examiner le cas de la valeur $G_3(Ce^{III})$ obtenue lorsque la concentration en Tl^{I} est suffisante pour réagir dans l'ensemble de la solution avec tous les radicaux OH, et entraîner un mécanisme identique à celui des radiolyses γ. Pour ces faibles concentrations en Tl^{I} nous pouvons considérer, en outre, que le thallium se comporte comme un mauvais capteur de radicaux OH dans les trajectoires, si bien que :

$$G_3^{S(H)}(Ce^{III})_{Tl} = 2\,G^{o}_{H_2O_2} + G^{o}_{H} + G^{o}_{HO_2} + G^{o}_{OH} + 2\,G_c + G_d \simeq 3{,}25 \text{ mol./100 eV}.$$

Toutefois, la valeur numérique de 3,25 mol./100 eV étant obtenue par une extrapolation d'une courbe, est peu précise. La dernière équation ne sera donc pas utilisée pour le calcul des rendements G^{o}. Nous contrôlerons cependant que les valeurs numériques obtenues pour les rendements radicalaires et moléculaires la vérifient approximativement ; ce contrôle constituera en outre, une preuve de la cohérence de nos hypothèses.

2) Réduction de VO_2^{+}

Si nous nous reportons à la figure 23 nous pouvons noter que, vers les faibles valeurs de (VO_2^{+}) la valeur du rendement de réduction s'extrapole vers $G_o(VO^{++}) = 0{,}51$ mol./100 eV. Dans ces conditions, le rendement obtenu correspond à un soluté mauvais capteur de radicaux H et OH :

$$G_o^{S(o)}(VO^{++}) = G^{o}_{H} + G^{o}_{HO_2} + G^{o}_{OH} = 0{,}51 \text{ mol./100 eV}.$$

Quand la concentration initiale en VO_2^{+} est plus élevée, la valeur du rendement de réduction augmente corrélativement jusqu'à une valeur approximativement égale à $G(VO^{++}) \simeq 1$ mol./100 eV. Cette augmentation ne peut être imputable, compte tenu du mécanisme admis, qu'à

la capture des radicaux H dans les trajectoires. Nous écrirons alors :

$$G^{S(H)}(VO^{++}) = G^{o}_{H} + G^{o}_{HO_2} + G^{o}_{HO_2} + 2\,G_d \simeq 1 \text{ mol./100 eV.}$$

Cette valeur de 1 mol./100 eV, obtenue avec une précision assez médiocre, ne servira qu'à une vérification ultérieure, les rendements radicalaires et moléculaires devant obéir approximativement à la relation ci-dessus.

3) Oxydation de Fe^{2+}

A partir des résultats exposés précédemment, nous pouvons calculer la quantité

$$2\,G^{S(o)}(H_2O_2) + 2\,G_o{}^{S(o)}(VO^{++}) = 2\,G^{o}_{H_2O_2} + 3\,G^{o}_{H} + 3\,G^{o}_{HO_2} + G^{o}_{OH} = 3{,}16 \text{ mol./100 eV .}$$

Le deuxième membre de la première équation est analogue, quant à la forme, à l'expression interprétant le mécanisme d'oxydation de Fe^{2+}.

L'écart observé entre la valeur expérimentale 4,22 mol./100 eV de SCHULER et BARR [27] qui, rappelons-le, nous a servi pour la dosimétrie, et la valeur de 3,16 mol./100 eV ne peut provenir que du mode de capture, différent dans les deux cas. Nous avons établi que l'oxygène des solutions aérées était mauvais capteur d'atomes H et il est par ailleurs probable que Fe^{2+} est également mauvais capteur d'atomes H. Il faut admettre que Fe^{2+} est bon capteur de radicaux OH dans les trajectoires pour pouvoir expliquer la différence 4,22 - 3,16 = 1,06 mol./100 eV :

$$G(Fe^{3+}) = 2\,G^{o}_{H_2O_2} + 3\,G^{o}_{H} + 3\,G^{o}_{HO_2} + G^{o}_{OH} + 4\,G_a + 2\,G_b = 4{,}22 \text{ mol./100 eV .}$$

4) Formation de peroxyde d'hydrogène en présence d'acide formique

En étudiant la formation de peroxyde d'hydrogène dans l'acide formique en milieu H_2SO_4 0,4 M aéré, nous avons constaté que, pour les plus faibles concentrations en HCOOH, le rendement $G(H_2O_2)_{HCOOH}$ tendait vers la valeur 1,18 mol./100 eV. On peut se demander, tout d'abord, si cette valeur est bien différente de celle obtenue en absence d'acide formique. La constante de vitesse de la réaction OH + HCOOH, $k_{OH+HCOOH} = 2{,}5.10^{8}\ M^{-1}.\ s^{-1}.$ laisse prévoir - et c'est le cas aux irradiations γ de ^{60}Co- que, dès les faibles concentrations en acide formique, les radicaux OH réagissent, dans l'ensemble de la solution, suivant le mécanisme envisagé précédemment. Ceci entraîne, a priori, une quantité de peroxyde d'hydrogène formée différente dans les deux cas. Par ailleurs, lorsque (HCOOH) est faible, le rendement de formation en peroxyde d'hydrogène obtenu correspond à un soluté mauvais capteur de radicaux H et OH dans les trajectoires, si bien que :

$$G(H_2O_2)_{HCOOH} = G^{o}_{H_2O_2} + \tfrac{1}{2}\,G^{o}_{H} + \tfrac{1}{2}\,G^{o}_{HO_2} + \tfrac{1}{2}\,G^{o}_{OH} = 1{,}18 \text{ mol./100 eV .}$$

L'augmentation du rendement en fonction de quantités croissantes d'acide formique s'explique si on admet qu'en concentration suffisante, l'acide formique devient bon capteur de radicaux OH dans les trajectoires. Lorsque les réactions intratrajectoires correspon-

dantes sont totalement inhibées, on devrait obtenir un rendement :

$$G_1(H_2O_2)_{HCOOH} = G^o_{H_2O_2} + \frac{1}{2} G^o_H + \frac{1}{2} G^o_{HO_2} + \frac{1}{2} G^o_{OH} + G_a + G_d.$$

En fait ce rendement n'est jamais atteint (voir figure 10) puisqu'un autre phénomène que nous avons expliqué par ailleurs vient diminuer cette valeur. L'extrapolation de la courbe de la figure 10 doit donc correspondre approximativement au rendement $G_1(H_2O_2)_{HCOOH}$ lorsque HCOOH est suffisamment grand pour capter les radicaux OH dans les trajectoires, mais suffisamment faible pour ne pas catalyser la réaction OH + H_2O_2. Dans ce cas $G_1^{S(OH)}(H_2O_2)_{HCOOH}$ = 1,60 mol./100 eV. Cette dernière valeur, déterminée avec une précision médiocre, ne servira pas à la détermination des rendements radicalaires et moléculaires ; la relation :

$$G_1^{S(OH)}(H_2O_2)_{HCOOH} = G^o_{H_2O_2} + \frac{1}{2} G^o_H + \frac{1}{2} G^o_{HO_2} + \frac{1}{2} G^o_{OH} + G_a + G_d =$$

1,60 mol./100 eV,

doit cependant être approximativement vérifiée par les rendements calculés.

5) Oxydation de Fe^{2+} en présence d'ions Cu^{2+}

Compte tenu de la discussion précédente les ions Fe^{2+} sont bons capteurs de radicaux OH. Le mode de capture des atomes H n'intervient pas sur la valeur du rendement d'oxydation de Fe^{2+} en présence de Cu^{2+} puisque

$$G^{S(H,OH)}(Fe^{3+})_{Cu} = G^{S(OH)}(Fe^{3+})_{Cu} = 2\,G^o_{H_2O_2} - G^o_H - G^o_{HO_2} + G^o_{OH} + 4\,G_a + 2\,G_b =$$

2,16 mol./100 eV.

II - CALCUL DES RENDEMENTS RADICALAIRES ET MOLECULAIRES

L'étude des différents systèmes conduit donc à écrire dix équations comportant sept inconnues. Ainsi que nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, nous avons utilisé les sept équations les plus sûres pour calculer les rendements radicalaires et moléculaires G^o et les modifications G_a G_b G_c G_d apportées par l'apparition ou la suppression des réactions intratrajectoires. Ce sont les équations suivantes :

$$G^{S(o)}(H_2O_2) = G^o_{H_2O_2} + \frac{1}{2} G^o_H + \frac{1}{2} G^o_{HO_2} - \frac{1}{2} G^o_{OH} = 1,12 \text{ mol./100 eV}.$$

$$G_1^{S(H)}(Ce^{III}) = 2\,G^o_{H_2O_2} + G^o_H + G^o_{HO_2} - G^o_{OH} + 4\,G_c = 2,94 \text{ mol./100 eV}.$$

$$G_2^{S(H,OH)}(Ce^{III}) = 2\,G^o_{H_2O_2} + G^o_H + G^o_{HO_2} - G^o_{OH} + 4\,G_c - 2\,G_b = 2,80 \text{ mol./100 eV}.$$

$$G_o^{S(o)}(VO^{++}) = G^o_H + G^o_{HO_2} + G^o_{OH} = 0,51 \text{ mol./100 eV}.$$

$$G^{S(OH)}(Fe^{3+}) = 2\,G^o_{H_2O_2} + 3\,G^o_H + 3\,G^o_{HO_2} + G^o_{OH} - 2\,G_b + 4\,G_d = 4,22 \text{ mol./100 eV}.$$

$$G(H_2O_2)^{S(o)}_{HCOOH} = G^o_{H_2O_2} + \frac{1}{2} G^o_H + \frac{1}{2} G^o_{HO_2} + \frac{1}{2} G^o_{OH} = 1,18 \text{ mol./100 eV.}$$

$$G(Fe^{3+})^{S(H,OH) \text{ ou } S(OH)}_{Cu} = 2 G^o_{H_2O_2} - G^o_H - G^o_{HO_2} + G^o_{OH} + 4 G_a + 2 G_b = 2,16 \text{ mol./100 eV}$$

Les rendements radicalaires et moléculaires et les valeurs G_a, G_b, G_c, G_d peuvent donc s'exprimer à partir des valeurs expérimentales ci-dessus :

$$G^o_{H_2O_2} = G(H_2O_2)_{HCOOH} - \frac{1}{2} G_o(VO^{++}),$$

$$G^o_H = \frac{1}{2} G_o(VO^{++}) + \frac{1}{2} G(H_2O_2) - \frac{1}{4} G(Fe^{3+})_{Cu} - \frac{1}{4} G_2(Ce^{3+}) + \frac{1}{4} G_1(Ce^{3+}),$$

$$G^o_{OH} = G(H_2O_2)_{HCOOH} - G(H_2O_2),$$

$$G_a = \frac{G(Fe^{3+})_{Cu} + 2G(H_2O_2) + G_2(Ce^{3+}) + 2G_o(VO^{++}) - G_1(Ce^{3+}) - 4G(H_2O_2)_{HCOOH}}{4}$$

$$G_b = \frac{G_1(Ce^{3+}) - G_2(Ce^{3+})}{2},$$

$$G_c = \frac{G_2(Ce^{3+}) - 2\,G(H_2O_2)}{4},$$

$$G_d = \frac{G(Fe^{3+}) - 2\,G(H_2O_2) - 2\,G_o(VO^{++}) + G_1(Ce^{3+}) - G_2(Ce^{3+})}{4}.$$

Chaque expression est la somme algébrique d'un certain nombre de distributions normales, caractérisées chacune par leurs paramètres, moyenne et variance (Tableau VII). L'applica-

TABLEAU VII

Valeurs moyennes et variances(de la moyenne) des distributions mesurées

Rendement mesuré	Valeur moyenne adoptée	Variance de la moyenne de la distribution $S^2_m \times 10^4$
$G(H_2O_2)$	1,12	1,96
$G_1(Ce^{III})$	2,94	11,5
$G_2(Ce^{III})$	2,80	21
$G_o(VO^{++})$	0,51	0,4
$G(Fe^{3+})$	4,22	0
$G(H_2O_2)_{HCOOH}$	1,18	5
$G(Fe^{3+})_{Cu}$	2,16	10

tion des propriétés sur la composition linéaire des moyennes et des variances de distribution normales indépendantes, permet de calculer les paramètres de distributions résultantes correspondant aux rendements radicalaires et moléculaires. Des valeurs de l'écart type de chaque distribution sont déduits les intervalles de confiance au niveau de probabilité 0,95. Le tableau VIII résume l'essentiel de ce calcul. Nous affecterons les valeurs moyennes calculées du symbole habituel $\pm$ bien qu'en toute rigueur ceci ne soit pas tout à fait correct, si bien que :

$G^{o}_{H_2O_2} = 0,925 \pm 0,05$ mol./100 eV,

$G^{o}_{OH} = 0,06 \pm 0,03$ mol./100 eV,

$G^{o}_{H} = 0,31 \pm 0,07$ mol./100 eV,

$G^{o}_{HO_2} = G_a = 0,14 \pm 0,04$ mol./100 eV,

$G_b = 0,07 \pm 0,06$ mol./100 eV,

$G_c = 0,175 \pm 0,03$ mol./100 eV,

$G_d = 0,275 \pm 0,04$ mol./100 eV.

TABLEAU VIII

Valeurs des rendements radicalaires et moléculaires. Erreurs

G	Valeur moyenne mol./100eV	Variance $S^2_m \times 10^4$	Ecart Type $S_m \cdot 10^2$	Intervalle de confiance p = 0,95
$G^{o}_{H_2O_2}$	0,925	5,1	2,25	0,05
$G^{o}_{H_2}$	1,01	16,13	4,05	0,08
G^{o}_{OH}	0,06	2,34	1,5	0,03
G^{o}_{H}	0,31	10,82	3,2	0,07
G_a	0,14	3,46	1,85	0,04
G_b	0,07	8,1	2,8	0,06
G_c	0,175	1,8	1,35	0,03
G_d	0,275	2,62	1,6	0,04

La valeur du rendement $G^{o}_{H_2}$ est déduite de l'équation du bilan :

$$G^{o}_{H_2} = \frac{2\,G^{o}_{H_2O_2} + 3\,G^{o}_{H_2} + 3\,G^{o}_{OH} - G^{o}_{H}}{2}$$

$$G^{o}_{H_2} = 1,01 \pm 0,08 \text{ mol./100 eV.}$$

Par ailleurs, les valeurs ainsi déterminées doivent satisfaire les trois équations supplémentaires suivantes :

$$G_3^{S(H)}(Ce^{III}) = 2\,G^{o}_{H_2O_2} + G^{o}_{H} + G^{o}_{HO_2} + G^{o}_{OH} + 2\,G_c + 2\,G_d = 3,25 \text{ mol./100 eV}$$

$$G^{S(H)}(VO^{++}) = G^{o}_{H} + G^{o}_{HO_2} + G^{o}_{OH} + 2\,G_d = 1,00 \text{ mol./100 eV,}$$

$$G_1^{S\,(OH)}(H_2O_2)_{HCOOH} = G^{o}_{H_2O_2} + \frac{1}{2}G^{o}_{HO_2} + \frac{1}{2}G^{o}_{H} + \frac{1}{2}G^{o}_{OH} + G_a + G_d = 1,6 \text{ mol./100 eV.}$$

Le calcul effectué dans les mêmes conditions que précédemment donne :

$G_3(Ce^{III})$ calculé = $3,26 \pm 0,16$ mol./100 eV (valeur mesurée 3,25 mol./100 eV)

$G_\infty(VO^{++})$calculé = $1,06 \pm 0,10$ mol./100 eV (valeur mesurée 1 mol./100 eV)

$G_1(H_2O_2)_{HCOOH}$calculé = $1,59 \pm 0,08$ mol./100 eV (valeur mesurée 1,60 mol./100 eV)

On peut donc remarquer que les valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs mesurées des rendements correspondants. C'est une confirmation de la cohérence des hypothèses utilisées.

On peut en trouver une autre confirmation en examinant a posteriori, les valeurs des produits $k(C_S)$ pour les solutés utilisés au cours de ce travail et pour lesquels nous avons postulé des types de capture particuliers vis-à-vis des radicaux H et OH, par l'intermédiaire d'une réaction OH + S ou H + S de constante de vitesse k. (Tableau IX). On constate .

TABLEAU IX

Modes de capture et produits k(C) :

	Système étudié	Bons capteurs k(C) en s^{-1}	Mauvais capteurs k(C) en s^{-1}
OH	$G(H_2O_2)_{présence\ O_2}$		$1,6.10^5$
	$G_1(Ce^{IV})$		$6,5.10^4$
	$G_2(Ce^{III})_{Tl}$	6.10^7 $1,8.10^8$	
	$G_o(VO^{++})$		x
	$G(Fe^{3+})$	$4,8.10^5$	
	$G(H_2O_2)_{HCOOH}$	5.10^7	
	$G(Fe^{3+})_{Cu}$	10^6	
H	$G(H_2O_2)_{présence\ O_2}$		$2,4.10^6$
	$G_1(Ce^{III})$	x	
	$G\ (VO^{++})$	x	
	$G\ (Fe^{3+})_{Cu}$	Indifférent	Indifférent

qu'effectivement, il n'y a aucune contradiction et que, suivant nos hypothèses, un soluté deviendrait bon capteur de radicaux OH lorsque son produit k(C) passe de $1,6.10^5$ à $4,8.10^5 s^{-1}$. Ceci pourrait indiquer un changement relativement rapide du mode de capture quand la concentration du soluté varie. Les renseignements obtenus pour la capture des atomes H sont beaucoup plus pauvres. On constate cependant que leur capture doit s'effectuer pour un produit $k(C) \simeq 2,4.10^6 s^{-1}$. ce qui pourrait vouloir dire que les atomes H sont beaucoup plus difficiles à capter, dans les trajectoires, que les radicaux OH.

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence l'existence des réactions intratrajectoires, en même temps que nous mesurions leur importance et les valeurs des rendements radicalaires et moléculaires. Nous allons maintenant nous employer à discuter les valeurs obtenues et tenter d'expliquer nos résultats à l'aide des modèles de diffusion existants.

CHAPITRE VII

DISCUSSION SUR L'ORIGINE DES REACTIONS INTRATRAJECTOIRES

Les résultats que nous avons obtenus ont pu être expliqués quantitativement en faisant intervenir l'hypothèse des réactions intratrajectoires et de leur inhibition éventuelle par un soluté bon capteur de telle ou telle autre espèce de radical. C'est au cours de l'histoire de ces radicaux depuis leur formation, pendant leur diffusion et celle des produits auxquels ils ont donné naissance, qu'il faut rechercher la possibilité d'existence de telles réactions.

Certains auteurs [54] ont mis en doute cette existence, invoquant qu'à l'intérieur des trajectoires la probabilité que le radical OH a de réagir sur la molécule H_2O_2 ($k_{OH+H_2O_2} = 4,5.10^5 M^{-1}.s^{-1}$.) [55] est sûrement moins grande en tout point et à tout moment que la recombinaison biradicalaire OH + OH ($k_{OH + OH} = 1,2.10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$.). Pourtant il semble bien, notamment d'après les résultats exposés ici, que les réactions intratrajectoires soient réellement un fait expérimental, et que leur existence ne puisse être remise en cause. Nous devions donc examiner si parmi les modèles et les théories proposées jusqu'ici, il existe des propositions qui soient favorables à cette réalité expérimentale. Le fait que les constantes de vitesse de ces réactions soient plus petites que celles des réactions biradicalaires devrait être, selon ces hypothèses, compensé localement, par des concentrations en produits moléculaires beaucoup plus élevées.

Selon la plupart des calculs classiques faisant intervenir la diffusion des espèces à partir d'hétérogénéités dans l'absorption initiale du rayonnement, une simplification consiste à dire que les produits de la radiolyse de l'eau seraient initialement concentrés dans des grappes de petites dimensions. Dans le cas des rayons γ, ces grappes seraient disséminées dans l'ensemble de la solution. Au cours de la diffusion qui s'effectue suivant une symétrie sphérique, les différentes espèces sont rapidement séparées les unes des autres, à cause de leur vitesse de diffusion notablement différente. Les réactions de type OH + H_2O_2 sont alors de peu d'importance, les réactions avec le soluté devenant rapidement prépondérantes. Dans le cas des rayons α, les grappes sont au contraire concentrées le long de la trajectoire de chaque particule. La diffusion à symétrie sphérique qui a lieu initialement pour chacune des grappes se transforme rapidement en diffusion à symétrie cylindrique ayant la trajectoire pour axe. Si on considère alors une diffusion uniquement radiale, les différentes espèces seront rapidement séparées et la situation n'apparaît pas sensiblement différente de celle évoquée pour les rayons γ. Selon PUCHEAULT [18] on doit alors envisager la possibilité de collisions entre radicaux et molécules provenant de points différents de la même

trajectoire, les distances qu'ils ont parcourues étant dans le rapport de leurs vitesses de diffusion. Les zones d'expansion de chaque trajectoire où les réactions a, b, c, d sont possibles sont donc beaucoup plus étendues que la zone initiale composée de grappes plus ou moins juxtaposées ; les solutés peuvent donc facilement devenir bons capteurs, alors que, à concentration égale, ils ne modifient pas, de manière tangible, les rendements moléculaires obtenus lors d'irradiation γ. Mais cette interprétation reste cependant très qualitative et nous devrons examiner le modèle proposé par exemple par SAMUEL et MAGEE [1], modèle qui devrait conduire à un traitement quantitatif du problème.

Selon les conceptions de MOZUMDER, CHATERJEE et MAGEE [59] [60] [61], la distribution initiale des radicaux serait plus complexe que la distribution radiale de type gaussien envisagée selon les théories précédentes. On sait que les particules lourdes perdent leur énergie soit par des interactions lointaines (glancing collisions) soit par des interactions directes (knock-on collisions) [59] [62]. Les premières mettent en jeu des transferts d'énergie faibles (pris par MOZUMDER et MAGEE < 100 eV dans l'eau). Le T.E.L. élevé des particules conduit donc à une forte densité de produits radiolytiques, concentrés dans un cylindre pratiquement homogène, appelé coeur (core). Les interactions directes mettent en jeu des énergies plus élevées et donnent naissance à des électrons secondaires (rayons δ) qui peuvent émerger du coeur si leur énergie est suffisamment grande et la direction d'éjection suffisamment radiale. Ces rayons δ produisent leurs effets radiolytiques dans une zone annulaire entourant le coeur et que nous appelerons la zone périphérique (sheath). La trajectoire ainsi conçue se présenterait donc avec deux zones où les T.E.L. différent en gros d'un ordre de grandeur, le coeur riche en produits moléculaires et la zone périphérique plus riche en produits radicalaires. Au lieu d'être séparées par la diffusion, les entités radicalaires et moléculaires provenant de régions différentes mais voisines, pourraient réagir suivant les réactions intratrajectoires envisagées. C'est ce modèle qui, comme on le voit, peut être favorable à l'interprétation de nos résultats expérimentaux, que nous essayerons d'examiner plus quantitativement sous le nom de modèle mixte puisqu'il confère aux particules lourdes les caractères à la fois de rayonnement à ionisation dense (coeur) et d'ionisation diffuse (zone périphérique).

En examinant ainsi successivement ces deux sortes de théories, modèle classique de diffusion d'une part, modèle mixte d'autre part, nous serons amenés à les adapter aux caractéristiques propres du rayonnement de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$. Cela nous conduira notamment à modifier le modèle de MOZUMDER, CHATERJEE et MAGEE pour le préciser, et nos calculs seront exposés dans l'annexe II.

I - MODELE CLASSIQUE DE DIFFUSION

1) Diffusion à symétrie sphérique ou symétrie cylindrique

L'hypothèse de départ est, comme nous l'avons vu plus haut, que la trajectoire est constituée de grappes équidistantes et identiques. Leurs centres, distants de d, sont alignés et suffisamment proches les uns des autres pour qu'on puisse considérer la trajectoire comme homogène, avec une longueur grande devant le rayon r_o des grappes. On peut

alors négliger les effets dûs aux extrêmités d'une telle trajectoire.

En un point P (r,z) défini par sa distance r à l'axe de la trajectoire et par son ordonnée z prise par rapport à une origine quelconque, centre d'une des grappes, on peut calculer la contribution à la ième grappe de la trajectoire prise isolément et supposée avoir une diffusion sphérique. La somme de ces contributions représente alors la concentration d'un produit déterminé au point P et au temps t. KUPPERMANN et BELFORD [56] montrent que la concentration d'un radical R suivant une parallèle à l'axe Oz varie comme la fonction

$$G_z = \sum_{i=-p}^{i=+q} \exp\left(-\frac{(z - id)^2}{2 r_o^2}\right),$$

si on a p + q + 1 grappes dans la trajectoire. Si ce nombre est grand G_z peut être remplacé par la série convergente :

$$H_z = \sum_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(z - id)^2}{2 r_o^2}\right)$$

On peut calculer alors, que lorsqu'on a recoupement ou juxtaposition des grappes, la concentration C_R est pratiquement constante le long d'une parallèle à l'axe Oz (la variation de H_z est inférieure à 3 % de la valeur maximale). On a donc à faire à une symétrie cylindrique dès que $\frac{d}{r_o} \leq 2$. Si Nd représente la densité linéaire de radicaux ($Nd = \frac{N_o}{d_o}$) la condition ci-dessus s'écrit $Nd \geq \frac{N_o}{2 r_o}$. KUPPERMANN estime que r_o est voisin de 10 Å et que le nombre N_o de radicaux par grappe est $N_o = 12$ radicaux. Il en déduit qu'on peut considérer la diffusion comme s'effectuant avec une symétrie cylindrique quand $Nd \geq 6.10^7$ radicaux.cm^{-1}.

Dans le cas du rayonnement émis par la réaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$, le T.E.L. moyen généralement admis est environ 120 keV/μ. Ceci correspond donc à une densité linéaire moyenne en radicaux de $1,4.10^8$ radicaux.cm^{-1}. Il est donc tout à fait justifié d'adopter une diffusion à symétrie cylindrique pour la trajectoire créée par une particule de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$. Il en va de même pour la trajectoire de la particule de ^{210}Po pour laquelle $Nd \# 10^8$ radicaux.cm^{-1}.

Dans le développement qui va suivre, nous avons donc choisi d'utiliser, pour la diffusion à partir de trajectoires cylindriques, le modèle dit à un radical, modèle qui considère les réactions possibles auxquelles un radical peut participer s'il existe seul en présence du soluté. Ce modèle convient en effet à notre propos pourvu que l'on n'examine que l'éventualité de la réaction a ($OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$). En effet le radical R envisagé dans ce modèle simple, peut, soit se recombiner pour donner un produit moléculaire suivant $R + R \rightarrow R_2 (k_{RR})$, soit réagir avec le soluté suivant $R + S \rightarrow RS$ (k_{RS}), soit réagir avec le produit moléculaire R_2 suivant une réaction de type intratrajectoire $R + R_2 \rightarrow R_3$ (k_{RR_2}). La variation $\frac{\partial C(r,t)}{\partial t}$ au temps t de la concentration du radical R en un point P situé à la distance r du centre d'une grappe (cas de diffusion sphérique) ou à la distance r de l'axe d'une trajectoire (diffusion cylindrique) s'écrit :

$$(I)\quad \frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D_R \nabla^2 C_R - k_{RR} C_R^2 - k_{RS} C_S C_R - k_{RR_2} C_R C_{R_2}$$

Dans cette équation, D_R est le coefficient de diffusion du radical R, k les constantes de vitesses correspondant aux réactions ci-dessus, C les concentrations des produits considérés et ∇^2 le Laplacien :

$$\nabla^2 C_R = \frac{\partial^2 C_R}{\partial r^2} + \frac{\alpha}{r} \cdot \frac{\partial C_R}{\partial r} .$$

α est pris égal à 1 dans le cas de diffusion à symétrie cylindrique alors qu'il est égal à 2 pour celui de la symétrie sphérique. Remarquons que ce changement correspond à un ralentissement de la diffusion radiale globale par l'existence des composantes longitudinales à chaque diffusion individuelle, obliquité que PUCHEAULT [18] avait signalée comme étant favorable à l'éventualité des réactions intratrajectoires.

2) Réaction intratrajectoire entre radical et produit moléculaire

On peut dès lors effectuer numériquement le calcul de l'équation (I), si les différents paramètres sont connus, et la distribution initiale des radicaux en fonction de la distance au centre de la trajectoire fixée. KUPPERMANN [57] [58] suppose pour cette distribution une forme gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de $r_o = 10$ Å. La densité linéaire des radicaux, dans son calcul, est égale à 10^8 rad.cm^{-1}, les constantes de vitesses k_{RR} et k_{RS} sont prises égales à 6.10^9 M^{-1}. s^{-1}, la constante de diffusion $D_R = 4.10^5$ cm^2. s^{-1} et la concentration du soluté 10^{-3}M.

La réaction intratrajectoire $R + R_2 \rightarrow R_3$ est supposée par KUPPERMANN se produire avec une vitesse $k_{RR_2} = 6.10^9$ M^{-1}.s^{-1}. On peut alors calculer les variations de $\frac{G_R}{G_{oR}}$, $\frac{G_{R_2}}{G_{oR}}$ et $\frac{G_{R_3}}{G_{oR}}$ en fonction du T.E.L. ou de la grandeur qui lui est liée $\frac{No}{L}$ densité linéaire des radicaux (figure 28). D'après les courbes de la figure 28 $\frac{G_{R_3}}{G_{oR}} \simeq 0,21$ tandis que $\frac{G_{R_2}}{G_{oR}} = 0,11$. En gros, on doit donc trouver une réaction intratrajectoire qui soit deux fois plus importante que le rendement correspondant du produit moléculaire. Les résultats expérimentaux, obtenus aussi bien avec les particules α de ^{210}Po qu'avec les particules de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$, montrent que, dans tous les cas, les réactions intratrajectoires restent plus faibles que les rendements des produits moléculaires. Il semble donc que le calcul effectué par KUPPERMANN surestime considérablement l'importance des réactions intratrajectoires.

A l'époque où KUPPERMANN effectuait ces calculs, les constantes de vitesse $k_{OH+H_2O_2}$ ou $k_{H+H_2O_2}$ étaient encore mal connues, si bien que la valeur $k_{RR_2} = 6.10^9 M^{-1}.s^{-1}$ qu'il choisissait était purement arbitraire. La figure 29 montre la variation de $\frac{G_{R_3}}{G_{oR}}$ (aussi bien dans le cas d'une diffusion à symétrie cylindrique que dans le cas d'une diffusion à symétrie sphérique) en fonction de la valeur donnée à la constante k_{RR_2}. KUPPERMANN en concluait que les résultats expérimentaux obtenus pour G_{HO_2} par HART [16] avec les rayons γ de ^{60}Co, et les résultats obtenus par DONALDSON et MILLER [7] avec les particu-

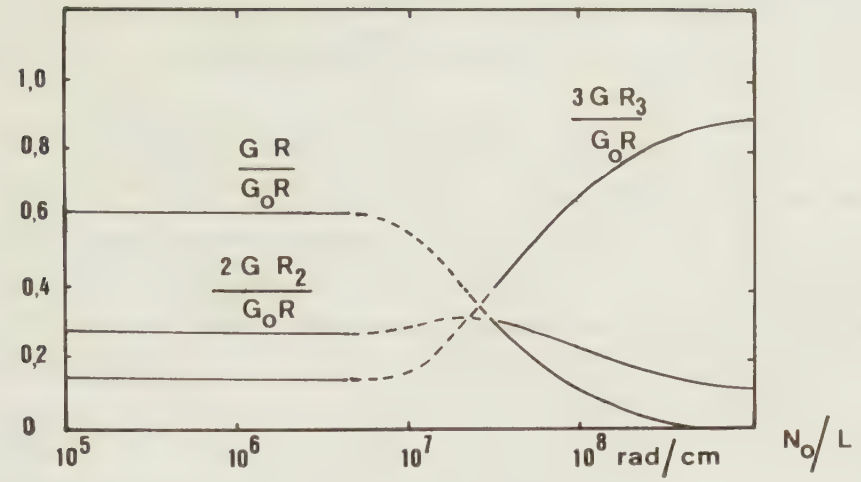


Figure 28 - Variations de $3\,G_{R_3}/G_{oR}$, $2G_{R_2}/G_{oR}$ et G_R/G_{oR} avec la distance d séparant deux grappes et avec No/L.
$r_o = 10$ Å, $D = D_{R_2} = 10\,D_S = 4.10^{-5} cm^2.s^{-1}$, $k_{RR} = k_{RS} = k_{RR_2} = 6.10^9 M^{-1}s^{-1}$ et $C_{So} = 10^{-3}$ M.(d'après [57].)

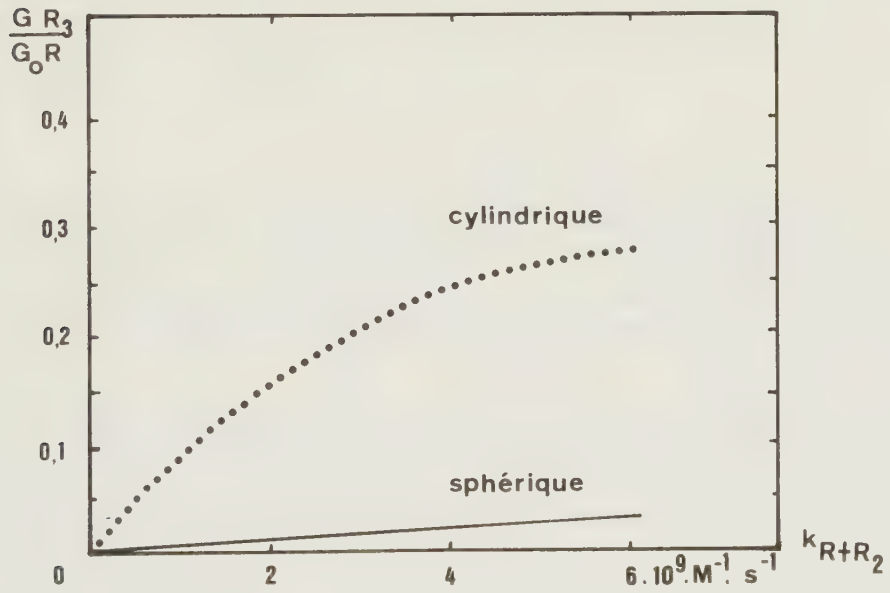


Figure 29 - Variations de G_{R_3}/G_{oR} avec k_{R+R_2} pour une symétrie sphérique et une symétrie cylindrique (d'après [57]).

les α de ^{210}Po étaient en accord si $k_{OH+H_2O_2} = 7,2\ 10^8\ M^{-1}.s^{-1}$.

On sait maintenant que $k_{OH+H_2O_2} = 4,5.10^7\ M^{-1}.s^{-1}$ [55] valeur quinze fois plus faible que celle à laquelle aboutissait KUPPERMANN. Pour une telle vitesse, l'importance de la réaction intratrajectoire correspondante devrait, d'après la figure 29 être négligeable.

Cependant, il n'est pas non plus impossible de penser que, dans les conditions du calcul effectué par KUPPERMANN, le soluté soit bon capteur de radicaux OH. En effet, il prend $k_{OH+H_2O_2} = 6.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$, et une concentration en soluté 10^{-3}M ce qui correspond à un produit kc de $6.10^6\ s^{-1}$. Pour le cas réel ou $k_{OH+H_2O_2} = 4,7.10^7\ M^{-1}.s^{-1}$, la réaction intratrajectoire, pour avoir lieu, nécessite une concentration en peroxyde d'hydrogène au moins égale à $C_{H_2O_2} \geq \frac{6.10^6\ s^{-1}}{4,7.10^7\ M^{-1}.s^{-1}} = 1,3.10^{-1}$M. Cette concentration est de l'ordre de grandeur de ce qu'on peut attendre dans la trajectoire. Nous nous trouvons alors dans un cas limite où la réaction intratrajectoire est peut être inhibée par la présence du soluté, ce qui expliquerait pourquoi on aboutit à une importance négligeable de la réaction (a) quand $k_{OH+H_2O_2} = 4,7.10^7\ M^{-1}.s^{-1}$. Il est donc difficile dans l'état actuel des choses de conclure avec certitude si le modèle exposé ci-dessus suffit ou non pour expliquer nos résultats expérimentaux.

II - MODELE MIXTE DE MOZUMDER, CHATERJEE et MAGEE

Nous allons maintenant examiner ce que peut apporter la modification que MOZUMDER, CHATERJEE et MAGEE proposent pour la distribution initiale, distribution provenant de l'existence des rayons δ et pouvant se schématiser par la distinction entre deux zones de caractéristiques différentes, le coeur, et la zone périphérique. Nous décrirons successivement ces deux zones, et nous examinerons comment s'y partage l'énergie absorbée au total.

1) Le coeur de la trajectoire

Le coeur de la trajectoire est, comme nous l'avons vu, essentiellement le résultat des interactions faibles entre la particule chargée et l'eau. Dans le cas général, le rayon du coeur est donc donné par le paramètre d'impact maximum qui peut exciter un état électronique, soit $\frac{h\nu}{2\pi(2E_1)}$ où h est la constante de PLANCK et E_1 la plus basse énergie de transition électronique ($\simeq$ 5 eV). Ainsi le rayon du coeur ira en diminuant quand la particule ira en se ralentissant. Mais pour les faibles vitesses, le rayon ainsi calculé n'a plus grande signification, car le paramètre d'impact est plus petit que le parcours de l'électron libéré lors de l'échange d'énergie. La démarcation admise par MOZUMDER et MAGEE entre interactions lointaines et interactions directes étant de 100 eV et le parcours (range) d'un électron de 100 eV de $\simeq$ 15 Å, les auteurs ci-dessus assignent comme limite inférieure du rayon du coeur la valeur de 15 Å.

La vitesse de la particule incidente pour laquelle le rayon du coeur calculé est de 15 Å est $V_{lim} = 2,28.10^9$ cm. s^{-1}. Pour une particule incidente de vitesse plus élevée $V \geq V_{lim}$ le rayon est donné par le paramètre d'impact, et pour une particule incidente de

vitesse inférieure $V < V_{lim.}$ le rayon est constant et égal à 15 Å. Dans le cas qui nous intéresse la particule α de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$ (1,49 MeV, $V_{initiale} = 0,84.10^{9}$ cm. s^{-1}.) le noyau de ^{7}Li de recul (0,85 MeV, $V_{initiale} = 0,48.10^{9}$ cm. s^{-1}.) où la particule α de ^{210}Po (5,3 MeV, $V_{initiale} = 1,59.10^{9}$ cm. s^{-1}.) auront des coeurs de rayon 15 Å.

2) Les électrons secondaires ou rayons δ

Rappelons que, d'après le principe de la conservation de l'énergie (choc élastique) et d'après le théorème de la conservation de la quantité de mouvement, les électrons secondaires (masse m), résultant d'interactions directes entre particules incidentes (Energie E, Vitesse V, Masse M) et molécules d'eau, sont éjectés avec une vitesse $v \# 2V \cos\theta$ (où θ est l'angle des trajectoires de l'électron et de la particule incidente). Un électron secondaire ne peut donc prendre au plus qu'une vitesse égale à deux fois la vitesse de la particule qui lui donne naissance. C'est donc une énergie maximale $\epsilon_{max} = 2mV^2 = \frac{4E}{\mu}$ (où $\mu = \frac{M}{m}$) qu'auront les rayons δ engendrés par interactions directes.

Nous avons regroupé tableau X les caractéristiques essentielles des particules qui nous intéressent, et calculé l'énergie maximale des électrons éjectés.

TABLEAU X

Particule incidente	Energie initiale	Vitesse initiale	Energie maximale des rayons
α de $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$	1,49 MeV	$0,84.10^{9}$ cm. s^{-1}.	815 eV
^{7}Li de recul	0,85 MeV	$0,48.10^{9}$ cm. s^{-1}.	270 eV
α de ^{210}Po	5,3 MeV	$1,59.10^{9}$ cm. s^{-1}	2800 eV

D'après la formule précédente l'angle θ d'éjection est lui-même fonction de l'énergie de l'électron puisque $\cos\theta = \frac{v}{2V} = \left[\frac{\epsilon}{\epsilon_{max}}\right]^{1/2}$. Les électrons secondaires auront donc un spectre d'énergie compris entre 100 eV et $\epsilon_{max} = 2mV^2$, et leurs trajectoires sont plus ou moins inclinées sur l'axe du coeur suivant que leur énergie est plus ou moins grande.

Nous avons calculé dans le tableau XI les angles θ que font les électrons secondaires avec la trajectoire de la particule α de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$. Par ailleurs, nous avons rapporté, figure 30, les longueurs des parcours (range) des électrons secondaires, en tenant compte à la fois de leur énergie et de l'angle θ d'éjection, mettant ainsi en évidence le parcours dans, et à l'extérieur, du coeur. La structure de la trajectoire de la particule α de la réaction nucléaire envisagée apparaît donc comme constituée du coeur de 15 Å de rayon entouré d'une zone périphérique dont le rayon est au maximum de 70 Å environ.

Quant à la structure de la trajectoire du noyau de ^{7}Li de recul, l'énergie moyenne des électrons secondaires sera très voisine de 100 eV et on peut dire qu'on a à faire à un coeur pur, zone cylindrique sans rayons δ qui en émergent.

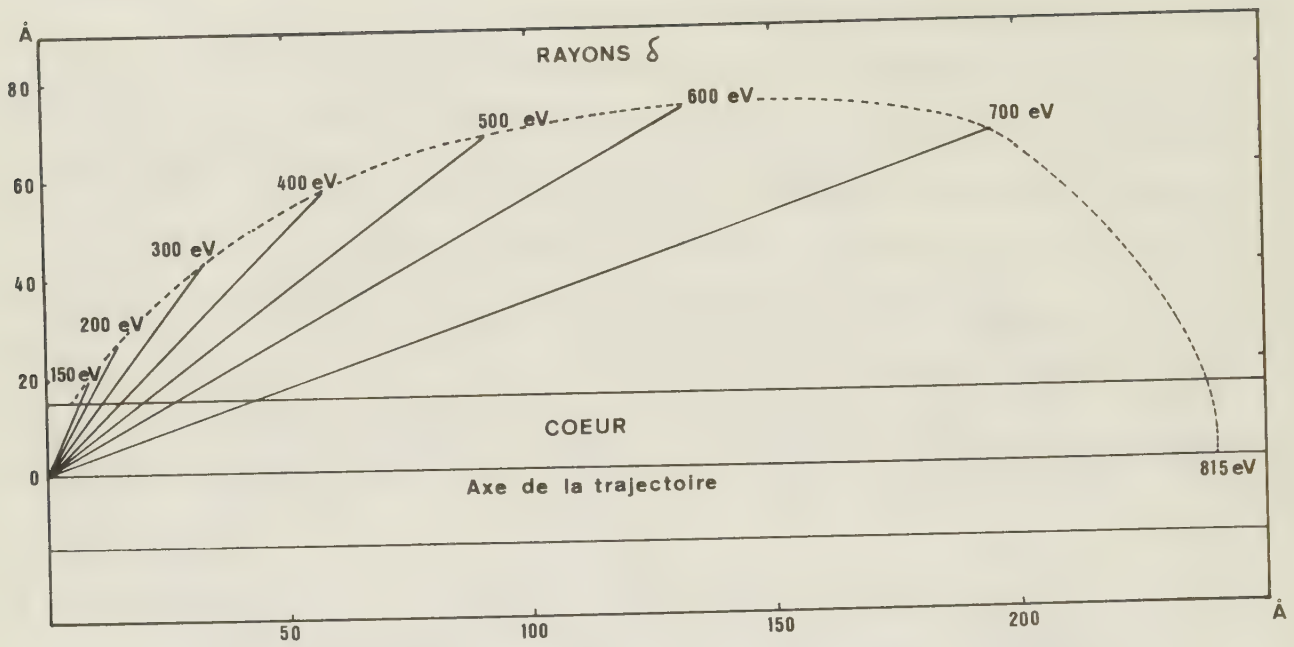


Figure 30 - Schéma figurant les parcours des électrons secondaires de différentes énergies produits par une particule α de 1,5 MeV, et tenant compte de l'angle θ d'éjection.

TABLEAU XI

Energie de l'électron secondaire	$\cos\theta = \left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{max}}\right]^{1/2}$ $\varepsilon_{max} = 815$ eV	θ en degrés	Parcours de l'électron (d'après MOZUMDER) A	Distance parcourue dans le coeur. R/Sin θ(A)
150	0,430	64	22	16,5
200	0,495	60	32	17,2
300	0,605	52	54	19
400	0,695	45	82	21,2
500	0,782	38	114	24,5
600	0,857	30	150	30
700	0,927	20	206	45
815	1	0	240	240

3) Partage de l'énergie entre coeur et périphérie

Tout d'abord il nous faut distinguer entre l'énergie cédée sous forme d'interactions lointaines et l'énergie cédée sous forme d'interactions directes.

La section efficace différentielle atomique pour une interaction à distance provoquée par une particule de charge ze et de vitesse V est donnée par la relation ([63]) d'après ([62]) :

$$d\sigma_1(\epsilon) = \frac{2\pi z^2 e^4}{mV^2} \quad \frac{f'(\epsilon)}{\epsilon} \ln \frac{2mV^2}{\epsilon} d\epsilon ,$$

où $f'(\epsilon)$ est la force de l'oscillateur pour l'excitation dans l'intervalle d'énergie ϵ et $\epsilon + d\epsilon$, c'est-à-dire, le nombre effectif d'électrons par atome en état de recevoir l'énergie comprise dans l'intervalle ci-dessus. La contribution au T.E.L. est donc de :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_1 = N \int \epsilon \, d\sigma_1 = \frac{2\pi z^2 e^4}{mV^2} \left[(\ln 2mV^2) \int f'(\epsilon) \, d\epsilon - \int f'(\epsilon) \ln \epsilon \, d\epsilon \right]$$

Par définition $\int f'(\epsilon) \, d\epsilon = Z$ nombre maximal d'électrons par atome intéressé par l'échange d'énergie. BETHE [63] définit par ailleurs le potentiel moyen d'excitation comme la quantité I répondant à la relation :

$$Z \ln I = \int f'(\epsilon) \ln(\epsilon) \, d\epsilon ,$$

Si bien que :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_1 = \frac{2\pi z^2 e^4}{mV^2} \, NZ \ln \frac{2mV^2}{I} \qquad (1)$$

En ce qui concerne les interactions directes la section efficace atomique est :

$$d\sigma_2 = \frac{2\pi z^2 e^4}{mV^2} \quad \frac{d\epsilon}{\epsilon^2} \int_0^{\epsilon} f'(\epsilon) \, d\epsilon , \qquad (2)$$

La contribution au T.E.L. des interactions directes est donc :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_2 = \int_0^{2mV^2} \epsilon \, d\sigma_2 = \frac{2\pi z^2 e^4}{mV^2} \, N \left[\ln \epsilon \int_0^{\epsilon} f'(\epsilon) \, d\epsilon \right]_0^{2mV^2} - \int_0^{2mV^2} f'(\epsilon) \ln \epsilon \, d\epsilon$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_2 = \frac{2\pi z^2 e^4}{mV^2} NZ \ln \frac{2mV^2}{I} . \qquad (3)$$

Dès lors, l'énergie correspondant au coeur se divise en deux parties :

a) l'énergie cédée lors des interactions à distance (50 % de l'énergie totale mise en jeu puisque (1) ≡ (3)).

b) l'énergie cédée, au début de leurs parcours, par les rayons δ au coeur et que nous allons évaluer.

Considérant un échange d'énergie dE provoqué par une particule incidente d'énergie E, sur un segment de trajectoire, MOZUMDER et MAGEE [59] écrivent que le nombre d'électrons secondaires créés par interactions directes avec une énergie comprise entre ϵ et

$\epsilon + d\epsilon$ est $\frac{F}{\epsilon^2}\, d\epsilon$ (Equation de MOLLER) où F est une constante (cf. équation (2)).

L'énergie de ces rayons δ est calculée alors par ces deux auteurs à l'aide de la relation :

$$\int_{\epsilon_o}^{\epsilon_{max}} \epsilon \frac{F}{\epsilon^2}\, d\epsilon = F \ln \frac{2\, mV^2}{\epsilon_o},$$

où ϵ_o est l'énergie minimale des électrons secondaires (100 eV).

Si l'on se réfère à l'équation (2), on s'aperçoit que MOZUMDER et MAGEE font une première approximation en regardant $\int f'(\epsilon)\, d\epsilon$ comme constant et égal à Z quel que soit ϵ. Ceci est pratiquement vérifié lorsque $\epsilon > 100$ eV, ce qui amène les auteurs à faire une seconde approximation en prenant la borne inférieure de l'intégrale égale à ϵ_o. La partie sous logarithme devenant $\frac{2\, mV^2}{\epsilon_o}$ au lieu de $\frac{2\, mV^2}{I}$ nous permet de mesurer l'erreur introduite par cette approximation, erreur d'autant plus grande que le terme $2\, mV^2$ est petit.

Néanmoins, si on admet ces approximations, l'énergie des rayons δ représente la moitié de l'échange dE d'énergie :

$$\frac{dE}{2} = F \ln \frac{2\, mV^2}{\epsilon_o}$$

Ce qui permet à MOZUMDER et MAGEE d'exprimer F plus commodément :

$$F = dE/2 \;/\; \ln \frac{2\, mV^2}{\epsilon_o}.$$

Si S (ϵ) est le T.E.L. moyen d'un électron secondaire ayant une énergie de départ (ϵ) et parcourant la distance $R/\sin\theta$ dans le coeur de rayon R l'énergie cédée au coeur est $S(\epsilon)\, \frac{R}{\sin\theta}$. * L'énergie déposée dans le coeur par tous ces électrons secondaires sur l'élément dx de trajectoire est :

$$d\eta = \frac{1}{2} \frac{dE}{\ln \frac{4E}{\mu \epsilon_o}} R \int_{\epsilon_o}^{\epsilon_{max} = \frac{4E}{\mu}} \frac{S(\epsilon)}{\sin\theta} \frac{d\epsilon}{\epsilon^2}$$

---

* Ces deux hypothèses représentent deux approximations supplémentaires. Il est à noter en effet que tous les électrons ne parcourent pas $R/\sin\theta$ dans le coeur. Les électrons de très faible énergie, à peine supérieure à 100 eV, n'émergent pas du coeur, pas plus que les électrons qui ont une énergie proche de l'énergie maximale et pour lesquels θ est proche de 0 ; c'est donc seulement l'énergie de ces électrons qu'il faudrait prendre en compte dans le coeur. Par ailleurs l'énergie cédée au coeur par les rayons δ correspond au début de leur parcours, donc au moment où leur T.E.L. est inférieur au T.E.L. moyen. En utilisant le produit du T.E.L. moyen par le parcours pour calculer l'énergie cédée, les auteurs surestiment ici encore la part d'énergie revenant au coeur.

et pour toute la trajectoire

$$\eta = \frac{1}{2} \int_{Ei}^{Ef} \frac{dE}{\ln \frac{4E}{\mu \varepsilon_o}} R \int_{\varepsilon_o}^{\varepsilon_{max} = \frac{4E}{\mu}} \frac{S(\varepsilon)}{\sin\theta} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2}$$

où Ei représente l'énergie initiale de la particule incidente et Ef sont énergie finale.

MOZUMDER et MAGEE [59] tenant compte de divers termes correctifs tracent une courbe de répartition de l'énergie entre coeur et périphérie (figure 31).

Cette courbe montre que la fraction d'énergie cédée au coeur passe par un minimum lorsque la particule incidente a une énergie de 2,5 MeV/nucléon. C'est donc pour des particules correspondant à cette énergie que l'effet des électrons secondaires apparaîtra comme maximal. En ce qui concerne les rayons α de ^{210}Po (1,33 MeV par nucléon), on aboutit à une partition d'énergie de 72 % dans le coeur pour 28 % dans la zone périphérique.

En effectuant une extrapolation de la courbe de la figure 31, MOZUMDER et MAGEE, évaluent la partition de l'énergie entre coeur et périphérie à environ 80/20 pour une énergie moyenne de 0,3 MeV par nucléon correspondant approximativement au rayonnement de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$. C'est d'abord sur cette base que nous allons essayer d'interpréter nos résultats.

4) Applications aux réactions intratrajectoires

En présence de bons capteurs de radicaux H et OH, les réactions intratrajectoires étant, par conséquent inhibées, les rendements radicalaires et moléculaires calculés pour l'ensemble de la trajectoire (2,35 MeV) sont :

$$G^{S(H,OH)}_{H_2O_2} = G^{o}_{H_2O_2} + G_a + G_c = 1,24 \text{ mol./100 eV},$$

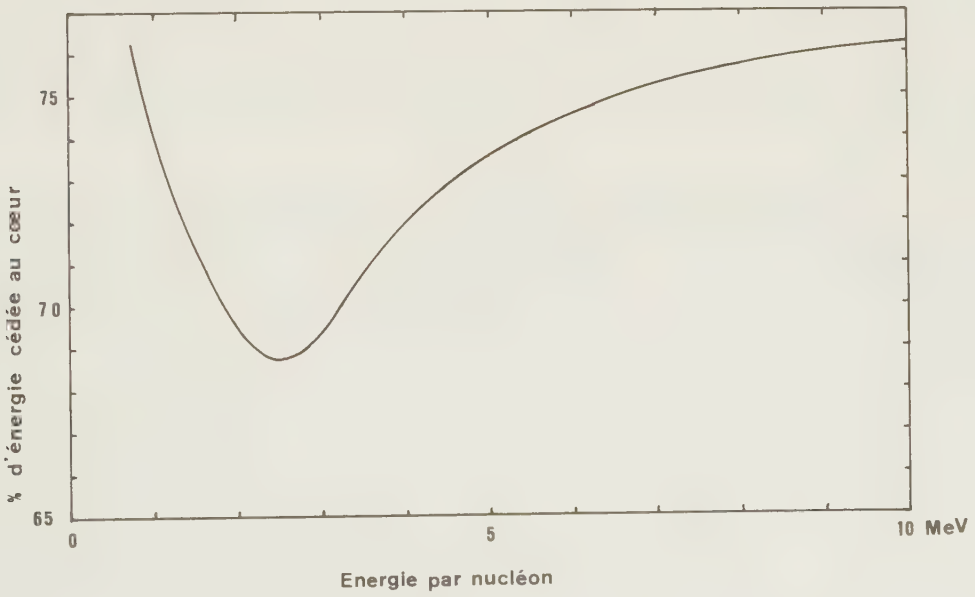


Figure 31 - Partition de l'énergie des électrons secondaires entre coeur et zone périphérique, en fonction de l'énergie incidente (d'après [59]).

$$G_{H_2}^{S(H,OH)} = G_{H_2}^{o} + G_b = 1,08 \text{ mol./100 eV},$$

$$G_{H}^{S(H,OH)} = G_{H}^{o} + G_b + G_d - G_b = 0,69 \text{ mol./100 eV},$$

$$G_{OH}^{S(H,OH)} = G_{OH}^{o} + G_d + G_a + G_b - G_c = 0,37 \text{ rad./100 eV}.$$

Nous allons maintenant tenter de déterminer les rendements "locaux", dans le coeur et la périphérie, en tenant compte de la répartition de l'énergie à laquelle aboutissaient MOZUMDER et MAGEE soit $\frac{1}{5}$ et $\frac{4}{5}$. Nous ferons pour cela l'hypothèse que les coeurs de trajectoires sont identiques et que la densité des produits radiolytiques y est telle qu'on ne peut y envisager l'existence que de produits moléculaires.

Supposons, tout d'abord que tous les radicaux OH prennent ainsi naissance dans la zone périphérique ; il faut que, localement, le rendement G_{OH}^{p} soit $G_{OH}^{p} = 0,37 \times 5 = 1,85$ rad./100 eV. Ce rendement se rapproche assez du rendement obtenu dans la radiolyse de l'eau par les rayons β du tritium ($G_{OH} = 2,1$ rad./100 eV). On peut donc admettre, toujours dans la périphérie, un rendement en peroxyde d'hydrogène qui soit sensiblement celui obtenu avec les β du tritium soit $G_{H_2O_2}^{p} = 1$ mol./100 eV. L'essentiel du peroxyde d'hydrogène doit donc être formé dans le coeur avec un rendement local $G_{H_2O_2}^{c} = 1,30$ mol./100 eV pour qu'on aboutisse à un rendement total de 1,24 mol./100 eV sur l'ensemble de la trajectoire.

Dès lors le rendement de décomposition de l'eau dans le coeur serait de $G_{-H_2O}^{c} = 2,60$ mol./100 eV. Cette valeur peut être regardée comme la limite inférieure possible du rendement de décomposition de l'eau et elle peut être comparée à différents rendements donnés dans la littérature. ALLEN [64] par exemple, par extrapolation des valeurs G_{-H_2O} trouvées par différents auteurs en fonction du T.E.L., situait la limite du rendement de décomposition de l'eau à 3,6 mol./100 eV pour les T.E.L. très élevés. COLLINSON, DAINTON et KROH [65] trouvaient expérimentalement une valeur de 3,25 mol./100 eV. Dans l'un et l'autre de ces travaux il s'agissait bien entendu du T.E.L. global dû à la fois au coeur et à la zone périphérique. Une valeur identique à celle que nous avançons est obtenue par PUCHEAULT et JULIEN [66] dans des trajectoires de protons, trajectoires formées exclusivement d'un coeur.

Une difficulté apparaît cependant si on effectue maintenant le même calcul que précédemment, mais cette fois en partant des radicaux H. Si on admet en effet que les radicaux H proviennent en totalité de la zone périphérique, il faut que le rendement "local" soit $G_{OH}^{p} = 5 \times 0,69 = 3,45$ rad./100 eV, ce qui est manifestement trop élevé si on le compare au rendement $G_{OH}^{p} = 1,85$ rad./100 eV précédemment obtenu.

On est donc conduit à penser qu'une partie des atomes H provient du coeur : si on prend un rendement $G_{H_2}^{p} = 1$ mol./100 eV dans la zone périphérique, les rendements dans le coeur doivent être respectivement $G_{H}^{c} = 0,4$ rad./100 eV et $G_{H_2}^{c} = 1,1$ mol./100 eV.

Cette modification de l'hypothèse initiale peut être considérée comme plausible. Les radicaux H diffusent en effet 4 fois plus rapidement que les radicaux OH, si bien que même en admettant la recombinaison totale des radicaux OH dans le coeur on peut éga-

lement penser qu'un petit nombre d'atomes H échappent à la recombinaison. Dès lors une répartition des radicaux et des produits moléculaires voisine de celle que nous avons choisie permet d'envisager les réactions intratrajectoires comme résultant de la rencontre des entités provenant des deux régions distinctes de la trajectoire.

Cette répartition est fondée essentiellement sur le partage, dans la proportion 80/20 de l'énergie entre coeur et zone périphérique. On peut penser que, compte tenu des approximations effectuées par MOZUMDER et MAGEE au cours de leurs calculs, cette partition peut être sujette à caution, et ceci d'autant plus que l'extrapolation de la courbe de la figure 31 est assez peu précise. Nous avons tenté (voir calcul en annexe II) de déterminer plus précisément cette partition, dans le cas particulier d'une particule α de 1,5 MeV d'énergie initiale. Le résultat final est que 10,5 % seulement de l'énergie se retrouve déposée par les rayons δ dans la zone périphérique. Si on se souvient que le noyau de ^{7}Li ne donne lieu qu'à un coeur c'est globalement 6,7 % de l'énergie totale des particules issues de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$ qui est cédée à la périphérie. Il apparaît donc, dans ces conditions, impossible d'expliquer l'existence des réactions intratrajectoires. Nous sommes cependant convaincus que la voie indiquée par MOZUMDER et MAGEE, et consistant à différencier le rôle joué par les électrons secondaires et celui joué par le coeur de la trajectoire, soit la plus prometteuse, surtout si on l'associe à un calcul classique de diffusion dont les paramètres seraient modifiés en conséquence.

CONCLUSION

De l'ensemble du travail que nous avons exposé, un certain nombre de conclusions peut maintenant être dégagé.

C'est ainsi que du point de vue expérimental, nous avons défini les conditions d'études de la radiolyse de l'eau en utilisant une source interne par l'intermédiaire d'une réaction nucléaire produite dans un réacteur. Nous avons montré comment on pouvait s'affranchir des effets parasites dus au rayonnement propre du réacteur (rayons γ, neutrons rapides) et discuté le problème de l'additivité des effets radiolytiques des divers rayonnements. Partant de là, nous avons fixé des conditions de dosimétrie standard des neutrons thermiques, en utilisant le sel de MOHR, dosimétrie fondée sur un rendement d'oxydation du fer $G(Fe^{3+}) = 4,22$ mol./100 eV.

Le résultat qui nous semble le plus significatif, est la mise en évidence de l'existence des réactions intratrajectoires. En effet, le fait même que tous les résultats expérimentaux aient été obtenus par le même expérimentateur, travaillant toujours dans des conditions identiques, permet d'aboutir à des conclusions beaucoup plus nettes que celles auxquelles arrivait PUCHEAULT [18] dans le cas de la radiolyse de l'eau par les rayons α de ^{210}Po ; pour effectuer les calculs de "rendements" de ces réactions intratrajectoires, il devait faire appel aux résultats obtenus par de nombreux auteurs, résultats parmi lesquels demeuraient certaines contradictions. Par ailleurs, dans ces études l'examen de l'influence de la concentration du soluté, primordiale pour l'inhibition des réactions intratrajectoires n'avait pas été, systématiquement effectué. Dans notre travail, au contraire, cette influence a été examinée chaque fois que cela était possible.

D'un point de vue théorique, nous avons vu que les calculs classiques de diffusion ne permettaient malheureusement pas de légitimer avec certitude l'existence de ces réactions. Le modèle proposé par MOZUMDER, CHATERJEE et MAGEE et que nous avons décrit sous le nom de modèle mixte, nous a semblé plus apte à fournir une explication, les réactions intratrajectoires pouvaient trouver leur origine dans une double hétérogénéité de la trajectoire, formée d'un coeur et de la zone périphérique. Nous avons vu cependant que la fraction d'énergie déposée par les rayons δ dans la zone périphérique nous semblait trop faible pour permettre d'aboutir à une explication quantitativement satisfaisante. La séparation entre coeur et périphérie a été effectuée en postulant que les électrons de 100 eV déposaient toute leur énergie dans le coeur de 15 Å de rayon. On pourrait remettre en cause la valeur de ce rayon choisi par MOZUMDER, CHATERJEE et MAGEE et admettre une valeur plus faible. On arriverait alors effectivement à un partage de l'énergie pour lequel la fraction revenant à la zone périphérique serait plus élevée. En fait le problème ne serait pas

résolu pour autant, car les rayons δ d'énergie un peu inférieure à 100 eV ne s'éloigneraient qu'assez peu de la trajectoire et la situation ne serait pas finalement, sensiblement modifiée.

On peut maintenant se demander comment orienter la suite des travaux, tant expérimentaux que théoriques pour arriver à des conclusions plus sûres sur l'origine des réactions intratrajectoires. Expérimentalement, il nous semble que la nature même du rayonnement que nous avons utilisé pour étudier la radiolyse de l'eau est certainement en partie la cause des difficultés d'interprétation que nous avons rencontrées.

Déjà l'existence de deux trajectoires de particules α et noyau de ^{7}Li, l'une constituée d'un coeur associé à un cortège d'électrons secondaires, l'autre formée d'un coeur seulement, rendait délicates nos tentatives d'interprétation. Par ailleurs, étant donné l'énergie initiale relativement faible (1,5 MeV) de la particule α, peu d'énergie est emportée par les rayons δ, ce qui, suivant notre hypothèse entraîne des réactions intratrajectoires de peu d'importance. Nous pensons qu'afin de rendre maximal le "rendement" des réactions a, b, c, d, la radiolyse devrait être effectuée avec un rayonnement tel que l'importance des électrons secondaires soit maximale. Si on se réfère à la figure 31, c'est donc une particule de 2,5 MeV/nucléon qu'il faudrait utiliser.

Mais c'est sans doute du point de vue théorique que l'on devrait maintenant rechercher le plus de renseignements. Il nous semble en effet qu'un calcul de diffusion classique du type de celui développé par KUPPERMANN mais qui prendrait en compte à la fois les produits formés par les rayons δ et ceux formés dans le coeur de la trajectoire devrait pouvoir aboutir à une explication satisfaisante de l'origine des réactions intratrajectoires. Un tel calcul serait cependant très complexe puisque le spectre des électrons secondaires étant fonction de l'énergie de la particule incidente il faudrait tenir compte également de toutes ses variations d'énergie pendant son ralentissement. Peut-être pourrait-on simplifier le calcul en imaginant en premier lieu une distribution initiale des produits radicalaires qui définirait, en moyenne, la séparation entre les deux domaines, coeur de grande concentration et zone périphérique de plus grande dilution (voir figure 32 par exemple).

Quoiqu'il en soit, il nous semble qu'il faille insister sur le rôle essentiel joué par les électrons secondaires dans les radiolyses dues à des particules lourdes chargées. Si on ignore la structure de la trajectoire on ignorera également la répartition dans l'espace des produits primaires et on ne pourra progresser plus avant dans l'explication des phénomènes. La démarche qui s'impose maintenant est avant tout une formulation mathématique à partir des données actuellement connues. Ensuite, une expérimentation effectuée dans les conditions que nous avons définies plus haut pourra éventuellement permettre une vérification ultérieure de la théorie.

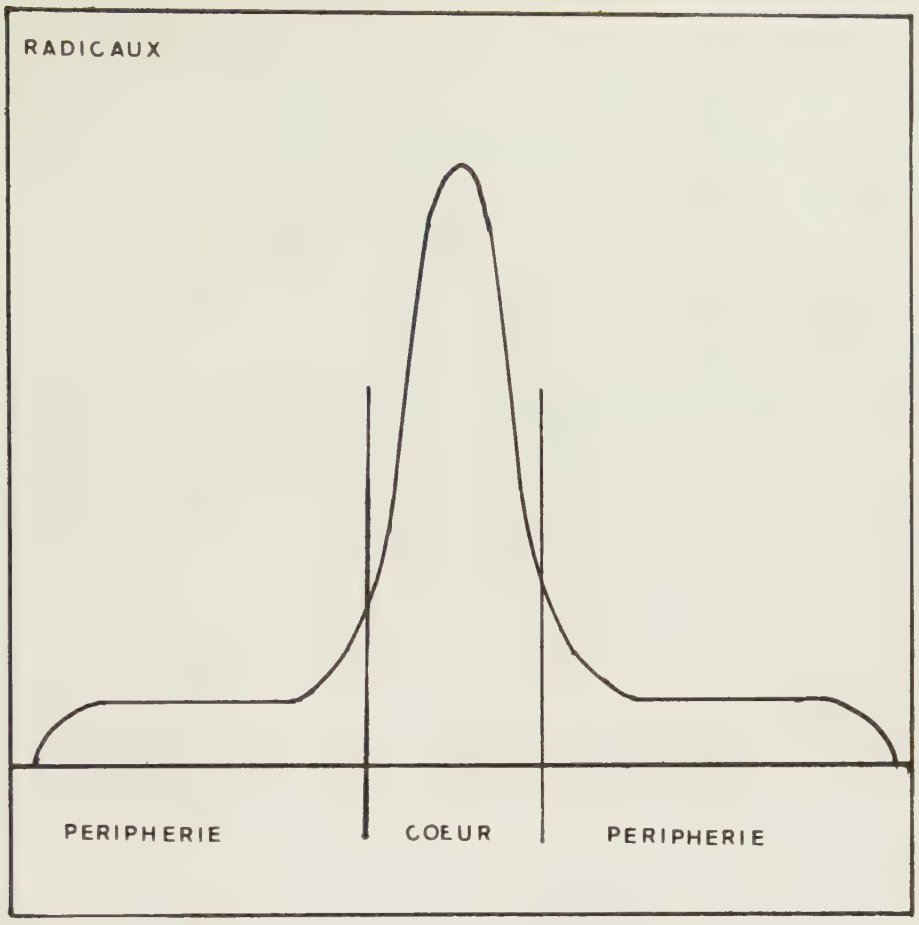


Figure 32

Exemple de distribution initiale des radicaux pour un modèle "mixte" de diffusion

ANNEXE I

Test t

Le problème est de savoir si la valeur $G_1(Ce^{III}) = 2,94$ mol./100 eV est significativement différente de $G_2(Ce^{III}) = 2,80$ mol./100 eV.

Pour la commodité de l'exposé nous noterons les paramètres de chacune des deux distributions normales de la manière suivante :

$\bar{x}_1 = 2,94$ $\qquad$ $\bar{x}_2 = 2,80$

$s^2_{1m} = 11,5.10^{-4}$ $\qquad$ $s^2_{2m} = 21.10^{-4}$

$s^2_1 = 88.10^{-4}$ $\qquad$ $s^2_2 = 168.10^{-4}$

$n_1 = 8$ $\qquad$ $n_2 = 8$

$f_1 = n_1 - 1 = 7$ $\qquad$ $f_2 = n_2 - 1 = 7$

Tout d'abord il convient de voir si les variances des deux distributions peuvent être considérées comme significativement différentes ou non.

Pour cela nous effectuons le rapport des variances

$$v^2 (7,7) = \frac{168.10^{-4}}{88.10^{-4}} = 1,91$$

La table 1 donne les variations de v^2 (f_1, f_2) au niveau de probabilité 0,95. Pour $f_1 = f_2 = 7$ on trouve que $v^2(7,7) = 3,79$. Ceci signifie que les deux variances étant supposées égales, rien que du seul fait du hasard on a 5 % de chance d'obtenir un rapport v^2 supérieur à 3,79. Ceci nous amène à conclure que les deux variances ne sont pas significativement différentes.

Nous faisons maintenant l'hypothèse que les deux distributions appartiennent en fait à une même population, avec une estimation de la variance

$$s^2 = \frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}$$

(moyenne pondérée des deux variances)

$$s^2 = \frac{7 \times 88.10^{-4} + 7 \times 168.10^{-4}}{14}$$

Fonction de distribution pour P 0,950

n_2 \ n_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	n_1 / n_2
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	1
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	2
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	3
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	4
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	5
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	6
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	7
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	8
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	9
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	10
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	11
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	12
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	13
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	14
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	15
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	16
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	17
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	18
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	19
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	20
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	21
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	22
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	23
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	24
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	25
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	26
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	27
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	28
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	29
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	30
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	40
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	60
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	120
	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	∞
n_2 / n_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	n_1 / n_2

$$s^2 = 128.10^{-4}$$

$$s = 11,2.10^{-2}$$

On montre que la variable $t = \dfrac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s\sqrt{\dfrac{n_1 n_2}{n_1+n_2}}}$

suit une loi de Student à $f_1 + f_2$ degrés de liberté si les moyennes des deux distributions sont égales.

On calcule donc

$$t = \frac{0,14}{11,2.10^{-2}}\sqrt{\frac{64}{16}}$$

$$t = 2,54$$

La table 2 donne les valeurs de la fonction t en fonction du nombre de degrés de liberté. Au niveau de probabilité 0,95 pour 14 degrés de liberté on trouve 2,14 (test à deux ailes le plus restrictif, on pourrait se contenter d'un test à 1 aile). Ceci signifie que les moyennes étant considérées comme appartenant à la même distribution, un écart tel que $t \geq 2,14$ ne se produira que 5 fois sur 100. Inversement, le coefficient t calculé étant plus grand que 2,14 on peut affirmer que les valeurs $\bar{x}_1$ et $\bar{x}_2$ sont significativement différentes au niveau de probabilité 0,95.

N.B. On peut même déterminer la limite de probabilité pour laquelle on peut regarder $\bar{x}_1$ et $\bar{x}_2$ comme significativement différents. En effet, pour 14 degrés de liberté on trouve qu'il y a environ 2% de chances seulement que les moyennes soient identiques.

n \ P	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,9995	P / n
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619	1
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598	2
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,929	3
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610	4
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869	5
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959	6
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408	7
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041	8
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781	9
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587	10
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437	11
12	0,128	0,259	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318	12
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221	13
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140	14
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073	15
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015	16
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965	17
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922	18
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883	19
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850	20
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819	21
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792	22
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767	23
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745	24
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725	25
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,884	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707	26
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690	27
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674	28
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659	29
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646	30
40	0,126	0,255	0,388	0,329	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551	40
60	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460	60
120	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373	120
∞	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291	∞
n / P	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,99995	n / P

Table 2

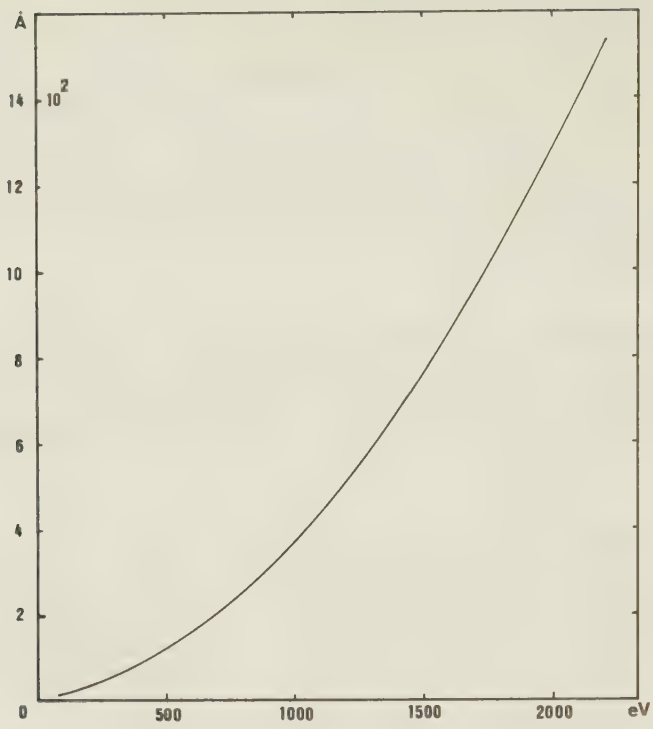


Figure 33 - Parcours des électrons dans l'eau en fonction de leur énergie initiale (d'après [62]).

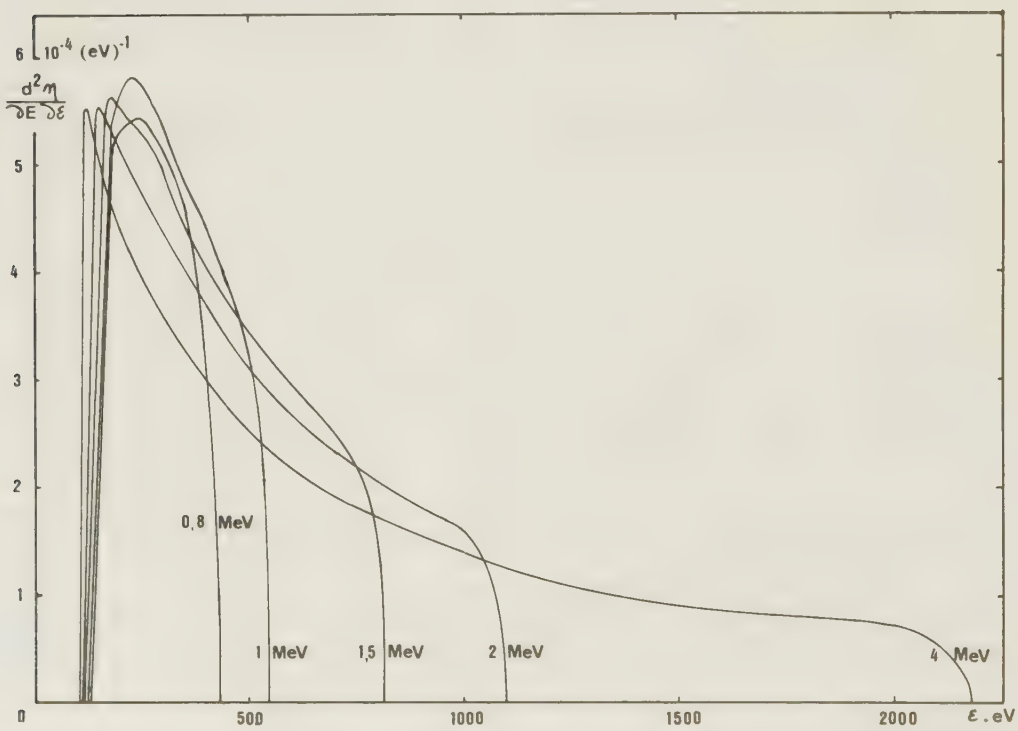


Figure 34 - Variations de la quantité $\frac{d^2\eta}{dE\,d\varepsilon}$ en fonction de ε

ANNEXE II

Partition de l'énergie entre coeur et périphérie

Nous avons établi au paragraphe 3 du chapitre VII que l'énergie dépensée sous forme d'interactions directes était égale à l'énergie cédée sous forme d'interactions lointaines si bien que le T.E.L. peut s'écrire : (relation de Bethe)

$$\left(-\frac{dE}{dx} \right)_{\text{total}} = 2. \frac{2\pi z^2 e^4}{mV^2} NZ \ln \frac{4E}{\mu I}$$

Nous allons maintenant évaluer, toujours pour un élément dx de trajectoire quelle énergie $d\eta$ est cédée à la zone périphérique par l'ensemble des électrons secondaires d'énergie ϵ; soit ϵ' l'énergie abandonnée ainsi par un de ces électrons. L'équation (2) page 73 conduit à écrire :

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{2\pi z^2 e^4}{mV^2} NZ \int \epsilon' \frac{d\epsilon}{\epsilon^2}$$

La fraction d'énergie cédée à la périphérie par l'ensemble des électrons d'énergie ϵ est donc :

$$\frac{d\eta}{dE} = \int \epsilon' \frac{d\epsilon}{\epsilon^2} \Big/ 2 \ln \frac{4E}{\mu I}$$

En dérivant cette expression par rapport à ϵ, on arrive à la fonction :

$$\frac{d^2\eta}{dE\, d\epsilon} = \frac{\frac{\epsilon'}{\epsilon^2}}{2 \ln \frac{4E}{\mu I}}$$

La quantité ϵ' peut se déduire de la figure 33 représentant le parcours d'un électron en fonction de son énergie initiale. Un électron de 500 eV, par exemple, créé par une particule α de 1,5 MeV parcourt dans le coeur $\simeq$ 25 Å (voir tableau XI). Il suffit de retrancher sur la figure 33 une distance de 25 Å au parcours d'un électron d'énergie initiale 500 eV pour savoir qu'il ressort du coeur avec une énergie égale à 440 eV.

Pour chaque particule α d'énergie donnée on peut donc déterminer l'énergie ϵ' cédée à la périphérie par un électron d'énergie ϵ, et donc calculer la quantité correspondante $\frac{d^2\eta}{dE.d\epsilon}$. La figure 34 représente cette quantité comme une fonction de ϵ et ce, pour cha-

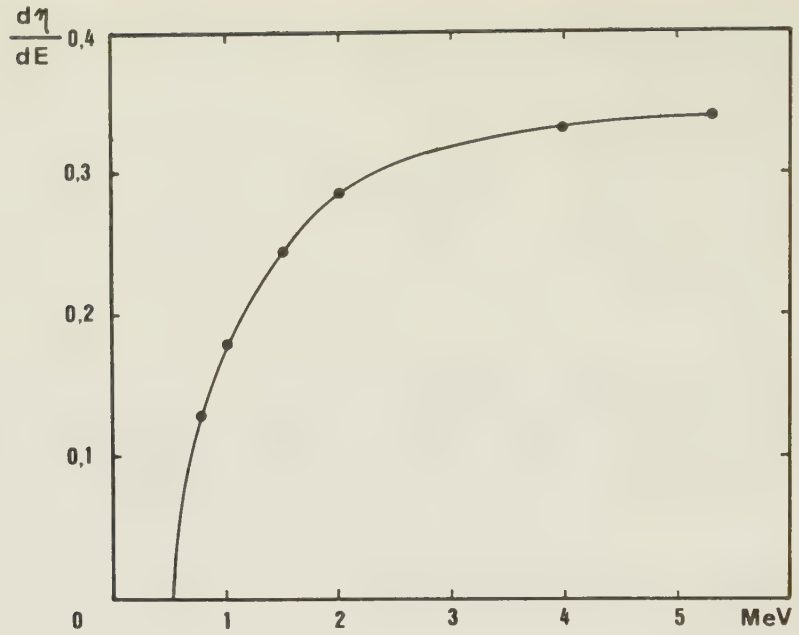


Figure 35 - Fraction d'énergie $\frac{d\eta}{dE}$ cédée à la zone périphérique par une particule α d'énergie donnée E, au cours d'un échange dE d'énergie.

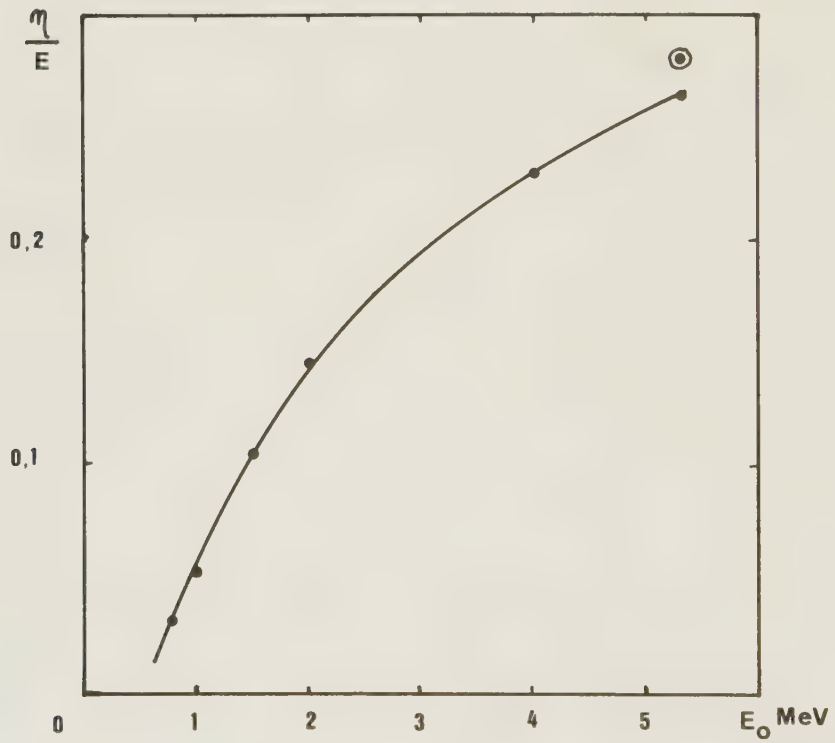


Figure 36 - Fraction d'énergie η/E cédée à la zone périphérique par une particule α d'énergie initiale E_o au cours de son ralentissement.

d'après MOZUMDER et MAGEE [62]

cune des particules α d'énergie initiale E.

L'intégration de chacune de ces courbes suivant ϵ conduit à la quantité $\frac{d\eta}{dE}$ et la figure 35 représente la fonction $\frac{d\eta}{dE} = f(E)$. Il est alors aisé de déduire η. Nous avons tracé, figure 36, la courbe $\frac{\eta}{E} = f(E)$ donnant la fraction d'énergie perdue dans la zone périphérique par les électrons secondaires d'une particule α d'énergie initiale donnée.

Le calcul ainsi mené offre l'avantage de ne faire aucune hypothèse sur la loi que suit le T.E.L. des électrons en fonction de leur énergie. Par ailleurs, tous les phénomènes d'échange de charges pour des particules α ralenties sont prises en compte puisque pratiquement, dès que l'énergie de la particule α atteint 0,5 MeV toute l'énergie est cédée au coeur.

Finalement, nous trouvons que le partage de l'énergie dissipée dans le coeur et la zone périphérique est de 74/26 pour les rayons α de ^{210}Po (résultat pratiquement identique à celui de MOZUMDER et MAGEE 72/28) mais seulement de 89,5/10,5 pour les particules α de la réaction $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A.H.SAMUEL et J.L. MAGEE
J. Chem. Phys. 21, 1080, 1953.

[2] R.L.PLATZMANN dans Basic mechanism in radiobiology
Nat. Res. Council publication 305, Wash., Dec. 1953.

[3] E.J. HART et W.J. BOAG
J. Am. Chem. Soc. 84, 4090, 1962.

[4] J.P. KEENE
Rad. Res. 22, 1, 1964.

[5] W.J. BOAG et E.J. HART
146, 19, 1964.

[6] A. MOZUMDER et J.L. MAGEE
J. Chem. Phys. 45, 9, 1966.

[7] D.M. DONALDSON et N. MILLER
Trans. Farad. Soc. 1956, 401, 652.

[8] J. PUCHEAULT et C. FERRADINI
2e Conf. Int. En. Atom. Genève 1958 15/P/1232.

[9] J. PUCHEAULT et C. FERRADINI
J. Chim. Phys. 57, 1072, 1960.

[10] M. LEFORT et X. TARRAGO
J. Phys. Chem. 63, 833, 1959.

[11] M. LEFORT
J. Chim. Phys. 51, 351, 1954.

[12] M. LEFORT
C.R. 237, 159, 1953.

[13] M. LEFORT
C.R. 245, 1623, 1957.

[14] M.C. ANTA
Thèse, 1955, PARIS.

[15] Z.V. ESHOVA et M.V. VLADIMIROVA
Atom. Energ. URSS - 5, 546, 1958.

[16] E.J. HART
Rad. Res. 2, 33, 1955.

[17] J. PUCHEAULT - C.R. 246, 409, 1958.

[18] J. PUCHEAULT
Coll. Actions chimiques et biologiques des radiations dirigées par M. HAISSINSKY, Tome V, Masson PARIS 1961.

[19] P.R.J. BURCH
Rad. Res. 11, 481, 1959.

[20] M. HAISSINSKY et M.C. ANTA
C.R. 236, 1161, 1953.

[21] W.R. Mac DONELL et E.J. HART
J. Am. Chem. Soc. 76, 2121, 1954.

[22] C.N. TRUMBORE
J. Am. Chem. Soc. 80, 1772, 1958.

[23] C.N. TRUMBORE et E.J. HART
J. Phys. Chem. 63, 867, 1959.

[24] C.M. LEDERER, J.M. HOLLANDER et I. PERLMANN
Tables of isotopes 6th edition, John WILEY and Sons. 1968.

[25] B. ROSE
Canad. J. Research. 26A, 366, 1948 - d'après [27].

[26] L. EHRENBERG et E. SAELAND
J. Establishment for nuclear energy research. Report n° 8, KJELLER par Lillestrom, Norway, 1954.

[27] R.H. SCHULER et N.F. BARR
J. Am. Chem. Soc. 78, 5756, 1956.

[28] J. WRIGHT
Discuss. Faraday Soc. 12, 60, 1952.

[29] J. PUCHEAULT, M. LEFORT et M. HAISSINSKY
J. Chim. Phys. 49, 286, 1952.

[30] J. PUCHEAULT
J. Chim. Phys. 53, 705, 1956.

[31] K.H. BECKURTS et K. WIRTZ
Neutron Physics trad. anglaise, Springer Verlag, Berlin, 1964.

[32] A. HALD
Statistical theory with engineering application p. 219 - John Wiley and Sons, 1967.

[33] M. FISHER
Les méthodes statistiques appliquées à la recherche scientifique, Presses Universitaires de France, PARIS, 1947.

[34] A.O. ALLEN
Rad. Res. 1, 85, 1954.

[35] E.J. HART
J. Am. Chem. Soc. 76, 4198, 1954.

[36] E.J. HART
J. Am. Chem. Soc. 76, 4312, 1954.

[37] E.J. HART
Rad. Res. 1, 53, 1954.

[38] A.R. ANDERSON et E.J. HART
Rad. Res. 14, 689, 1961.

[39] T.J. SWORSKI,
J. Am. Chem. Soc. 76, 4687, 1954.

[40] I.G. DRAGANIC, N.T. NENADOVIC et Z.D. DRAGANIC
J. Chem. Phys. 73, 2564, 1969.

[41] T.J. SWORSKI,
Rad. Res. 4, 483, 1956.

[42] M. LEFORT et X. TARRAGO
J. Chim. Phys. 57, 38, 1960.

[43] M.C. ANTA M.H. MARIANO et M.L. SANTOS
J. Chim. Phys. 61, 577, 1964.

[44] H. MARIANO et N. NOVAIS
J. Chim. Phys. 63, 1007, 1966.

[45] J. WEISS et N. MILLER
J. Phys. Chem. 63, 888, 1959.

[46] P. SIGLI et J. PUCHEAULT
J. Chim. Phys. 65, 1543, 1968.

[47] N.H. BARR et R.H. SCHULER
J. Am. Chem. Soc. 81, 808, 1959.

[48] J. PUCHEAULT et C. FERRADINI
J. Chim. Phys. 54, 659, 1957.

[49] C. FERRADINI et J. PUCHEAULT
J. Chim. Phys. 55, 772, 1958.

[50] P. SIGLI et J. PUCHEAULT
J. Chim. Phys. 67, 412, 1970.

[51] W.G. BARB, H.J. BAXENDALE, P. GEORGE et K.R. HARDGRAVE
Trans. Farad. Soc. 47, 462, 1951.

[52] H. FRICKE et E.J. HART dans Radiation dosimetry (2e edition) éditié par
F.H. ATTIX et W.C. ROESCH, Academic Press, London p. 167, 1966.

[53] A. MANTAKA,
Thèse 3e cycle PARIS 1966.

[54] A. APPLEBY et A. SCHWARZ
J. Phys. Chem. 73, 1937, 1969.

[55] C. FERRADINI
Actions chimiques et biologiques des radiations par M. HAISSINSKY, Tome X,
Masson, PARIS 1968.

[56] A. KUPPERMANN et G. BELFORD
J. Chem. Phys. 36, 1412, 1962.

[57] A. KUPPERMANN
Actions chimiques et biologiques des radiations par M. HAISSINSKY, Tome V, Masson, PARIS, 1961.

[58] A. KUPPERMANN et G. BELFORD
J. Chem. Phys. 36, 1427, 1962.

[59] A. MOZUMDER, A. CHATTERJEE et L.L. MAGEE
Radiation Chemistry I. p. 27 dans Advances in chemistry series, R.F.GOULD editor. Am. Chem. Soc. Washington, 1968.

[60] A. MOZUMDER et J.L. MAGEE
Rad. Res. 20, 203, 1966.

[61] A. MOZUMDER et J.L. MAGEE
J. Chem. Phys. 45, 3332, 1966.

[62] A. MOZUMDER
"Charged particles tracks" dans "Advances in Radiation Chemistry"
M. BURTON et J.L. MAGEE editors. Vol. 1, Wiley Interscience, New York 1969.

[63] H.A. BETHE
Ann. Phys. 5, 525, 1930.
Ann. Phys. 24, 273, 1933.
Z. Phys. 76, 293, 1932.

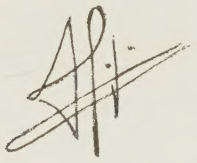
[64] A.O. ALLEN
The radiation chemistry of water and aqueous solutions. D. Van NOSTRAND 1961.

[65] E. COLLINSON, F.S. DAINTON et J. KROH
Proc. Roy. Soc. A. 265, 407, 1962.

[66] J. PUCHEAULT et R. JULIEN
Radiochem. Radioanal. letters, 21, 27, 1969.

Manuscrit reçu le 4 août 1972

Vu et approuvé

Paris, le 10 juillet 1972

Le Président de l'Université de PARIS VI